

## Über die Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz organischer Leuchtstoffe im Röntgengebiet.

Von GERHARD BREITLING.

(Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem Institut für Metallphysik am Max Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.)

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 5. August 1952.)

Durch die Entwicklung des Sekundärelektronenvervielfachers (Photomultiplier) hat die Beobachtung Szintillationen, die bei Bestrahlung von Leuchtstoffen mit hochenergetischen Quanten und Teilchen hervorgerufen werden, eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit erfahren. Der aus Leuchtstoff, Photomultiplier und Zählmechanismus bestehende Szintillationszähler hat daher in den letzten Jahren den Nachweis und die Messung der Intensität von Strahlungen aller Art eine weite Verbreitung gefunden [1]. Die fluoreszierenden organischen Substanzen sind dabei wegen der außerordentlich kurzen Fluoreszenzabklingzeiten und der guten Fluoreszenzbeuten von besonderem Interesse.

Gegenüber den Anwendungen hat die Erforschung physikalischen Vorgänge bei der Energietransformation geringere Beachtung gefunden. Um den Mechanismus des Energieumsatzes zu klären, wurde in der vorliegenden Arbeit die Wellenlängenabhängigkeit von organischen Szintillationsstoffen im Bereich 0,078 — 1,78 kX bestimmt. Die Untersuchungen werden auch auf die Lösungen fluoreszierender Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln ausgedehnt, um festzustellen, inwieweit sich die Moleküle des Lösungsmittels am Energieumsatz beteiligen. Weiter wurden feste und flüssige Mischungen von fluoreszierenden Substanzen durchgemessen, um die bei den einfachen Verbindungen gefundenen Gesetzmäßigkeiten zu überprüfen und die Frage der Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Molekülen der Mischung zu klären.

### I. Versuchsanordnung.

Zur Messung der Fluoreszenzintensität diente ein 2stufiger Sekundärelektronenvervielfacher Type *Maurer*<sup>1</sup> Vp 11 tp 69 mit angeblasenem Uviolglasfenster. Der Ausgangsstrom wurde nach Verstärkung durch einen 2stufigen Gleichstromverstärker mit einem Lichtmarkengalvanometer gemessen. Durch den Ausgangsstrom wird direkt das Produkt aus Impulszahl und mittlerer Impulshöhe, das der Fluoreszenzintensität proportional ist<sup>2</sup>, erfaßt. Dagegen liefert die viel verwandte Zählung der Impulse nach Berücksichtigung der Impulshöhenverteilung eine der Fluoreszenzintensität proportionale

Größe. Der Sekundärelektronenvervielfacher war zum Schutz gegen Röntgenstreustrahlung mit einem 4 mm dicken Bleimantel umgeben und das Multiplierfenster mit einem 1 cm starken Bleiglas (Bleiwert 2,5 mm) abgedeckt. Zur Erhöhung der auf die Photokathode auftretenden Fluoreszenzintensität wurde ein elliptischer Spiegel verwandt, durch den eine Abbildung des Leuchtstoffes auf die Kathode erreicht wurde. Der aus Messing hergestellte Spiegel wurde mit Aluminium bedampft, um auch für das ultraviolette Fluoreszenzlicht der Lösungen ein hohes Reflexionsvermögen zu gewährleisten. Bei einer Entfernung Leuchtstoff-Photokathode von 50 mm und einem Spiegeldurchmesser von 48 mm ergab sich bei kleinen Einkristallen durch den Spiegel eine Erhöhung der erfaßten Fluoreszenzintensität um den Faktor 20, bei Leuchtschirmen von 2 cm<sup>2</sup> Flächenausdehnung eine Erhöhung um den Faktor 5. Multiplier, Leuchtstoff und Spiegel waren in einem lichtdichten Messinggehäuse untergebracht, das zwei mit schwarzem Zellophan abgedeckte Fenster für den Ein- und Austritt der Röntgenstrahlung aufwies. Das Röntgenstrahlenbündel wurde so ausgeblendet, daß nur der Leuchtstoff getroffen werden konnte. Vor den Messungen wurde der Multiplier mit einer Glühlampe konstanter Lichtstärke einige Stunden lang vorermüdet. Diese Lampe diente außerdem zur laufenden Überprüfung der Empfindlichkeit des Multiplier während der Messungen.

Um ein quantitatives Maß für die Röntgenstrahlung zu erhalten, wurde eine flache Ionisationskammer<sup>1</sup> verwandt. Die Kammer wurde direkt auf ein WULFsches Einfadenelektrometer aufgesetzt. Diese Anordnung arbeitet in dem angegebenen Wellenlängenbereich wellenlängenunabhängig in bezug auf die *r*-Einheit und ermöglichte daher direkt die Bestimmung der Dosisleistung in *r/sec*.

Die Ionisationskammer und der Leuchtstoff waren zur Messung hintereinander angeordnet, so daß beide gleichzeitig der Röntgenstrahlung ausgesetzt waren. Die bei den weichen Strahlungen auftretende Schwächung der Röntgenstrahlung im Lufttraum zwischen Ionisationskammer und Leuchtstoff und in den Zellophanfolien wurde experimentell bestimmt.

### II. Leuchtstoffe und Strahlungen.

Die Leuchtstoffe wurden in Form von Einkristallen, polykristallinen Leuchtschirmen und Lösungen auf ihre Wellenlängenabhängigkeit unter-

<sup>1</sup> Hersteller: Laboratorium Dr. G. Maurer, Neuffen (Württ.).

<sup>2</sup> Voraussetzung hierfür ist, daß die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichtes sich nicht ändert. Für organische Leuchtstoffe ist dies bei Anregung mit Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlängen von HARRISON und REYNOLDS [2] nachgewiesen.

<sup>1</sup> Ionognomkammer der Phys. Techn. Werkstätten Freiburg.



sucht. Für die Messungen waren aus später zu besprechenden Gründen dünne Leuchtstoffplättchen besonders günstig. Die nach den üblichen Methoden gewonnenen Einkristalle ließen sich leicht durch Polieren auf Fließpapier, das mit einem Lösungsmittel für die betreffende Substanz benetzt war, auf die gewünschte Form bringen. Daneben konnten durch Sublimation im Vakuum dünne Kristallplättchen größerer Ausdehnung gezüchtet werden, die sich durch besonders störungsfreien kristallinen Aufbau auszeichneten. Diese Methode ist allerdings auf diejenigen Substanzen beschränkt, die entsprechend ihrer Kristallstruktur zur Bildung von Plättchen neigen. Die Leuchtschirme wurden durch Aufpressen von polykristallinem Material auf 0,02 mm starkes Zellophan oder Acetylzellulosefilme von etwa 0,01 mm Dicke hergestellt. Im allgemeinen erübrigte sich der Zusatz irgendwelcher Bindemittel. Für die Untersuchung fluoreszierender Lösungen

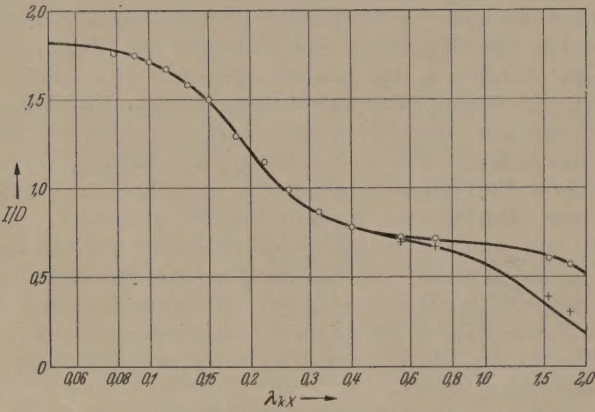


Abb. 1. Wellenlängenabhängigkeit von Anthracen-Einkristallen. (Dicke + 3,7 mm) (○ 0,8 mm)

wurden Küvetten hergestellt, die aus 2—3 mm dicken Plexiglas- oder Uviolglasrahmen bestanden. Diese Rahmen wurden beidseitig mit Zellophan oder Acetylzellulosefilmen bespannt, so daß sie für das ultraviolette Fluoreszenzlicht der Lösungen durchlässig waren. Auch hier wurden außer den fluoreszierenden Lösungen nur die dünnen Folien von der direkten Röntgenstrahlung getroffen.

Im langwelligen Gebiet wurden die gefilterten Eigenstrahlungen von Anoden aus Ag, Mo, Cu, und Co mit den Wellenlängen λ = 0,56; 0,71; 1,54 und 1,78 kX verwendet. Für das kurzwelligere Gebiet standen 2 Grobstrukturanlagen mit Spitzenspannungen von 100 bzw. 250 kV zur Verfügung<sup>1</sup>. Die Strahlungen wurden durch Vorschalten von Al-, Cu-

Tabelle 1. Filterdicken, Halbwertsschichten und λ<sub>eff</sub>-Werte. a) Siemens-Stabilovolt-Anlage mit Media-Röhre.

Röhrensp. kV	Zusatzfilter mm	HWS mm	λ <sub>eff</sub> kX
45	0	0,35 Al	0,80
50	0,5 Al	0,8 Al	0,60
65	0,7 Al	1,15 Al	0,52
75	2,0 Al	2,8 Al	0,37
90	3,5 Al	0,16 Cu	0,31
95	0,5 Cu	0,45 Cu	0,215

<sup>1</sup> Siemens-Stabilovolt-Gleichspannungsanlage mit Media-Röhre (Glasfenster) und Seifert-Isolux-Grobstrukturanlage mit 250 kV Einsatzröhre.

b) Seifert-Isolux-Grobstrukturanlage.

Röhrensp. kV	Zusatzfilter mm	HWS mm	λ <sub>eff</sub> kX
78	0	2,3 Al	0,4
94	2,0 Al	4,0 Al	0,32
100,5	5,0 Al	0,24 Cu	0,26
120	0,25 Cu 1 Al	0,44 Cu	0,22
140	0,5 Cu 1 Al	0,72 Cu	0,18
165,5	1,0 Cu 1 Al	1,10 Cu	0,15
185	1,6 Cu 1 Al	1,55 Cu	0,129
199,5	2,0 Cu 1 Al	2,05 Cu	0,112
215	3,0 Cu 1 Al	2,6 Cu	0,0995
229	4,0 Cu 1 Al	3,05 Cu	0,09
240	2,1 Sn 0,8 Cu 1 Al	3,75 Cu	0,0785

und Sn-Filtern homogenisiert. Die Filterdicken, Halbwertsschichten und Effektivwellenlängen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

III. Ergebnisse.

Zur Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der pro r/sec erregten Fluoreszenzintensität wurde das Verhältnis von Multipliausgangsstrom I und Ionisationsstrom D bei verschiedenen Wellenlängen bestimmt. Der Multipliausgangsstrom erwies sich dabei innerhalb sehr weiter Grenzen der Beleuchtungsstärke der Photokathode und damit im vorliegenden Fall der Fluoreszenzintensität proportional. Wegen der verschiedenen Brennfleckformen (Strichfokus bzw. Rundfokus) der verwendeten Röntgenröhren ändert sich der sterische Faktor der Meßanordnung bei Übergang zu einer anderen Röntgenröhre trotz gleicher Entfernung des Brennfleckes vom Meßgerät, wenn der Fokusabstand nicht außerordentlich groß gewählt wird. Dies war aber wegen der damit verbundenen Verminderung der Meßgenauigkeit nicht empfehlenswert. Aus diesem Grund wurden die sich überlappenden Wellenlängenbereiche λ = 0,078 bis 0,4 kX; 0,215 bis 0,8 kX und 0,56 bis 1,78 kX getrennt ausgemessen und die erhaltenen Ergebnisse später aneinander angeglichen.

Die an Einkristallen von Anthracen verschiedener Dicke gemessenen I/D-Werte sind in Abb. 1 wiedergegeben. Praktisch dieselbe Wellenlängenabhängigkeit wurde mit Einkristallen von Naphthalin erhalten. Von λ = 0,5 kX aus steigt das Verhältnis von Multiplier- zu Ionisationsstrom gegen kurzere Wellenlängen hin an. Ab λ ≈ 0,1 kX verlangsamt sich der Anstieg und scheint in einen horizontalen Verlauf überzugehen. Im langwelligen Gebiet macht sich die verschiedene Kristalldicke bemerkbar. Der Abfall nach größeren Wellenlängen hin nimmt mit zunehmender Dicke der durchstrahlten Schichten zu und ist durch die Absorption der Röntgenstrahlen im Leuchtstoff bedingt. Die Intensität der erregenden Röntgenstrahlen und damit die Fluoreszenzintensität nimmt nämlich bei den weichen Strahlungen mit der Eindringtiefe in den Kristall bereits stark ab, was gegen bei harter Strahlung eine praktisch konstante Erregung des gesamten Kristallvolumens vorliegt. Bei Extrapolation auf extrem kleine Kristalldicke erhält man praktisch konstante I/D-Werte im Wellenlängenbereich λ = 0,56 bis 1,78 kX.

Wegen der Schwierigkeiten der Einkristallzüchtung wurde versucht, an Stelle von Einkristallen gepreßte Leuchtschirme aus polykristallinem Material von möglichst gleichmäßiger Massenbelegung zu verwenden.



nden. Bei Anregung mit Röntgenstrahlen ist im Gegensatz zur Anregung mit Elektronen zu erwarten, daß die Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Größe der in dem Leuchtstoff vorhandenen Kristallite unabhängig ist, solange die Leuchtstoffdicke groß gegenüber der Reichweite der Leuchtstoff ausgelösten Elektronen ist. Während nämlich bei Kathodenstrahlen die Eindringtiefe mit der Elektronenenergie zunimmt, wird der Leuchtstoff in den in Frage kommenden Strahlungen praktisch homogen erregt. Ist nun der Fluoreszenzwirkungsgrad für die Einzelbereiche der Kristallite verschieden, so treten bei Änderung der Elektronenenergie und damit der Eindringtiefe Änderungen des effektiven Fluoreszenzwirkungsgrades auf. Bei Anregung mit Röntgenstrahlen ist dagegen wegen der homogenen Erregung unabhängig von der Wellenlänge eine Mittelung über den Gesamtbereich vorhanden. Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurden im folgenden polykristalline Leuchtschirme aus Anthracen und Naphthalin untersucht. Unabhängig von der Größe der Kristallite<sup>1</sup> ergab sich in allen Fällen die schon bei den Einkristallen gefundene Wellenlängenabhängigkeit. Die an polykristallinen Anthracen- und Naphthalinleuchtschirmen gefundenen Meßwerte sind in Abb. 2 eingetragen.

Einen grundsätzlich anderen Verlauf ergaben die Untersuchungen an Chlorderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe<sup>2</sup>. Die an 2-Chloranthracen erhaltenen Meßwerte sind ebenfalls in Abb. 2 wiedergegeben. Sie decken sich mit den Messungen an Chlorphenanthren. An Stelle des Anstieges von  $\approx 0,5$  kX nach kurzen Wellenlängen hin, wie er bei Anthracen, Naphthalin und Phenanthren zu beobachten war, zeigen beide Substanzen einen Abfall. Auch hier ist eine Andeutung für das Einbiegen in den horizontalen Verlauf des  $I/D$ -Verhältnisses für  $< 0,1$  kX zu erkennen.

#### IV. Deutung der Ergebnisse.

Für die Darstellung der Wellenlängenabhängigkeit der Wirkung  $W$  von Röntgenstrahlen hatte sich [3] die folgende Gleichung bewährt:

$$W \sim E_e = E_0 \frac{\alpha \tau + \sigma_v + \kappa'}{\mu} (1 - e^{-\mu d}),$$

$E_0$  = Röntgenstrahlenenergie,  
 $E_e$  = Energie der ausgelösten Elektronen,  
 $\mu$  = Schwächungskoeffizient,  
 $\tau$  = Absorptionskoeffizient,  
 $\alpha$  = Photoelektronenausbeute bei der Absorption,  
 $\sigma_v$  = Rückstoßkoeffizient (Anteil der Energie der Comptonelektronen an der gesamten gestreuten Energie).  
 $\kappa'$  = Elektronenenergieanteil des Paarbildungskoeffizienten.

Es lag daher nahe, die Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeit auch für die Fluoreszenz organischer Leuchtstoffe nachzuprüfen, zumal sich bei den Substanzen mit gleicher chemischer Zusammensetzung dieselbe

Wellenlängenabhängigkeit gezeigt hatte. Die untersuchten Stoffe sind nur aus Atomen niedriger Ordnungszahl zusammengesetzt. Sie besitzen in dem untersuchten Röntgengebiet keine Absorptionskanten. Daher gilt allgemein  $\alpha = 1$ . Im Falle geringer Absorption ( $\mu d \ll 1$ ) läßt sich die Gleichung vereinfachen. Man erhält

$$E_e = E_0 d (\alpha \tau + \sigma_v + \kappa').$$

Diese Vereinfachung ist insbesondere für die Berechnung des Elektronenumsatzes in der Ionisationskammer anwendbar.

Die Verhältnisse der in den Leuchtstoffen und in der Luft in Elektronenenergie umgesetzten Röntgenenergie wurden für verschiedene Wellenlängen berechnet. Die Ergebnisse sind nach Normierung bei  $\lambda = 0,25$  kX in den Abb. 1 und 2 eingetragen und

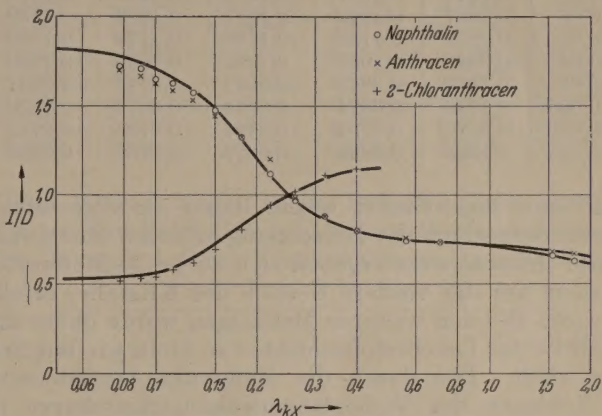


Abb. 2. Wellenlängenabhängigkeit polykristalliner Leuchtstoffe.

durch die ausgezogenen Kurven dargestellt. Die für die Berechnung verwendeten  $\frac{\mu}{\rho}$ ,  $\frac{\tau}{\rho}$  und  $\left(\frac{\sigma_v}{\rho}\right)_0$ -Werte sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Sie sind umfangreichen Tabellen ausgeglichener  $\frac{\mu}{\rho}$ -Werte von VICTOREEN [4] und den nach der KLEIN-NISHINA-Formel auf vier Stellen berechneten Comptonkoeffizienten von LEA [5] entnommen. Die in Tab. 2 angegebenen  $\left(\frac{\sigma_v}{\rho}\right)_0$ -Werte gelten nur für diejenigen Elemente, für die  $Z/A = 1/2$  ist. In allen anderen Fällen sind die Werte nach der Gleichung

$$\left(\frac{\sigma_v}{\rho}\right)_i = \left(\frac{\sigma_v}{\rho}\right)_0 \cdot \frac{2 Z_i}{A_i}$$

umzurechnen, wo die mit dem Index  $i$  bezeichneten Größen sich auf das Element beziehen, dessen Rückstoßkoeffizient berechnet werden soll.

Die Meßwerte passen sich im allgemeinen den berechneten Wellenlängenabhängigkeiten gut an. Die stärkeren Abweichungen für den Anthracenkristall von 3,7 mm Dicke bei  $\lambda = 1,54$  kX und 1,78 kX können durch die Abbildungseigenschaften der Meßanordnung erklärt werden. Durch den elliptischen Spiegel wird nämlich nur ein Teilbereich des Kristalles auf die Photokathode abgebildet. Während nun bei harter Strahlung eine praktisch gleichmäßige Erregung und damit Fluoreszenzintensität des gesamten Kristallvolumens auftritt, sinkt diese bei den weichen Strahlungen mit wachsender Eindringtiefe bereits merklich ab. Die von dem auf die Photokathode abgebildeten Bereich gelieferte

<sup>1</sup> Bei den Messungen wurde die Kristallgröße von  $0,1 - 10^{-4}$  mm variiert.  
<sup>2</sup> Herrn Prof. Dr. BREDERECK (Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart) bin ich für die Herstellung der Präparate zu Dank verpflichtet.



Tabelle 2. Massenschwächungskoeffizient  $\frac{\mu}{\rho}$ , Massenrückstoßkoeffizient  $\frac{\sigma_r}{\rho}$ , Massenabsorptionskoeffizient  $\frac{\tau}{\rho}$

$\lambda_{KX}$	$\frac{\mu}{\rho}$							$\left(\frac{\sigma_r}{\rho}\right)_0$	$\frac{\tau}{\rho}$		
	H	C	N	O	F	S	Cl		H	C	N
2,0	0,4927	9,765	16,07	24,57	33,67	191,8	218,6	0,0023	0,1042	9,569	15,87
1,5	0,4318	4,256	6,949	10,59	14,51	85,06	97,67	0,0031	0,0464	4,062	6,755
1,2	0,4069	2,280	3,668	5,550	7,580	44,87	51,74	0,0037	0,0245	2,087	3,475
1,0	0,3939	1,402	2,208	3,305	4,485	26,52	30,65	0,0044	0,0143	1,211	2,017
0,8	0,3854	0,8119	1,226	1,791	2,396	13,91	16,10	0,0054	0,0101	0,6229	1,037
0,6	0,3736	0,4494	0,6252	0,8649	1,116	6,078	7,033	0,0069	0,0050	0,2638	0,4396
0,5	0,3660	0,3357	0,4376	0,5769	0,7192	3,622	4,181	0,0080	0,0045	0,1527	0,2545
0,4	0,3599	0,2588	0,3111	0,3827	0,4513	1,956	2,244	0,0096	0,0040	0,0796	0,1319
0,3	0,3498	0,2089	0,2310	0,2614	0,2852	0,9315	1,051	0,0120	0,0032	0,0354	0,0575
0,25	0,3366	0,1884	0,2013	0,2189	0,2292	0,6082	0,6754	0,0136	0,0027	0,0191	0,0320
0,20	0,3263	0,1741	0,1807	0,1897	0,1909	0,3899	0,4216	0,0157	0,0021	0,0108	0,0174
0,15	0,3081	0,1592	0,1621	0,1659	0,1619	0,2506	0,2607	0,0186	0,0008	0,0045	0,0074
0,12	0,2926	0,1494	0,1509	0,1529	0,1473	0,1963	0,1988	0,0208	0,0002	0,0021	0,0036
0,10	0,2794	0,1419	0,1428	0,1440	0,1378	0,1690	0,1683	0,0226	0,0001	0,0012	0,0021
0,08	0,2628	0,1331	0,1335	0,1342	0,1278	0,1470	0,1442	0,0245	—	0,0008	0,0012
0,06	0,2407	0,1215	0,1217	0,1220	0,1159	0,1273	0,1236	0,0267	—	0,0004	0,0006
0,05	0,2252	0,1135	0,1136	0,1138	0,1080	0,1168	0,1130	0,0277	—	0,0002	0,0002
0,04	0,2083	0,1052	0,1053	0,1055	0,1000	0,1069	0,1031	0,0288	—	—	0,0001
0,03	0,1870	0,0941	0,0941	0,0943	0,0891	0,0948	0,0912	0,0296	—	—	—
0,025	0,1736	0,0874	0,0874	0,0875	0,0829	0,0877	0,0844	0,0297	—	—	—
0,020	0,1577	0,0794	0,0794	0,0795	0,0753	0,0795	0,0765	0,0296	—	—	—
0,015	0,1388	0,0699	0,0699	0,0700	0,0663	0,0698	0,0672	0,0288	—	—	—

Fluoreszenzintensität weicht daher im allgemeinen von dem durch die Berechnung erfaßten Mittelwert ab. Insbesondere ergeben sich zu große Meßwerte, wenn nur der vordere Bereich des Kristalles erfaßt wird. Bei den weiteren Messungen wurde daher die Dicke der Leuchtstoffschichten so klein wie möglich gewählt. Das durch die Meßpunkte angedeutete Einbiegen der Wellenlängenabhängigkeitskurve in einen horizontalen Verlauf für  $\lambda < 0,1$  kX wird durch die Berechnung gefordert und durch Messungen von SMELTZER [6] im Wellenlängenbereich  $\lambda = 0,0099$  bis  $0,049$  kX bestätigt.

Aus der guten Übereinstimmung der Meßergebnisse mit den berechneten Wellenlängenabhängigkeiten der ausgelösten Elektronenenergie folgt, daß auch für die Fluoreszenz der untersuchten organischen Leuchtstoffe nur der in Elektronenenergie verwandelte Bruchteil der Röntgenenergie wirksam ist [7]. Die Wellenlängenabhängigkeit kann daher bei bekannter chemischer Zusammensetzung des Leuchtstoffes berechnet werden. Weiter ist aus der Übereinstimmung der experimentellen  $I/D$ -Werte mit den berechneten Werten zu schließen, daß die Fluoreszenzausbeute dieselbe Wellenlängenabhängigkeit wie die zur Bildung eines Ionenpaares in Luft erforderliche Energie  $\varepsilon$  besitzt. Mit Fluoreszenzausbeute ist dabei das Verhältnis der Energie des Fluoreszenzlichtes zur Energie der die Fluoreszenz anregenden Photo- und Comptonelektronen bezeichnet. Nach Messungen von EISL [8], GERBES [9] und FIGGE [10] zeigt  $\varepsilon$  in dem hier untersuchten Energiebereich nur einen Anstieg um 2% gegen kleine Energien hin. Die Messungen werden von GRAY [11] bestätigt, während in einer Reihe neuerer Arbeiten [12], [13], [14] die Zunahme — zumindest bei Stickstoff — in Frage gestellt wird und innerhalb der Meßgenauigkeit konstante  $\varepsilon$ -Werte gefunden werden. Die Fluoreszenzausbeute muß also auch weitgehend konstant sein. Über die Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute organischer Leuchtstoffe bei Anregung mit Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlen liegen nur Vergleichswerte bei lang- und extrem kurz-

welliger Strahlung vor [15], [16]. Im Gegensatz hierzu ist die Fluoreszenzausbeute organischer Leuchtstoffe bei Anregung mit monoenergetischen Elektronen von HOPKINS [17] sowie JENTSCHKE und Mitarbeiter [18] in einem weiten Energiebereich eingehend untersucht worden. Von beiden Autoren wird erst für Energien  $E > 125$  keV konstante Fluoreszenzausbeute gefunden, während die Werte mit abnehmender Elektronenenergie kleiner werden. Da die Fluoreszenzanregung durch Röntgenstrahlen nur über die ausgelösten Elektronen erfolgt, sollte auch bei Röntgenstrahlen eine ähnliche Abnahme der Fluoreszenzausbeute bei Erniedrigung der Photonenenergie zu beobachten sein. Dabei ist jedoch zu beachten, daß sich die mittlere Energie der ausgelösten Elektronen in dem Gebiet, in dem sich die Photo- und Comptonabsorption überlagern, nur wenig ändert. Während nämlich noch bei Ag-Strahlung ( $\lambda = 0,56$  kX) der Anteil der Photoelektronen an der gesamten umgesetzten Röntgenenergie etwa 97% beträgt und damit die Mehrzahl der ausgelösten Elektronen eine Energie von 22 keV besitzt, sinkt mit abnehmender Wellenlänge der Anteil der Photoelektronen zugunsten der energieärmeren Comptonelektronen ab. So beträgt z. B. bei  $\lambda = 0,12$  kX der Anteil der Comptonelektronen an der Gesamtenergie etwa 85% und die Maximalenergie der Comptonelektronen 30 keV. In diesem Wellenlängenbereich ist daher auch dann konstante Fluoreszenzausbeute zu erwarten, wenn eine Abhängigkeit von der Elektronenenergie vorhanden sein sollte.

Anders liegen die Verhältnisse im langwelligeren Gebiet, in dem die Photoabsorption überwiegt. Hier ist die Energie der Elektronen praktisch mit der Photonenenergie identisch. In diesem Gebiet müßte sich daher eine Energieabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute abzeichnen. Die Untersuchung mit Röntgenstrahlen ist in diesem Fall günstiger als mit Elektronen, da mit Röntgenstrahlen eine Erregung des gesamten Leuchtstoffvolumens erfolgt. Elektronen mit vergleichbaren Energiewerten besitzen dagegen



die Summe von Massenabsorptions- und -Rückstoßkoeffizient  $\frac{\tau + \sigma_v}{\rho}$  verschiedener Elemente und von Luft.

$\frac{\tau}{\rho}$				$\frac{\tau + \sigma_v}{\rho}$							
O	F	S	Cl	H	C	N	O	F	S	Cl	Luft
4,37	33,49	191,6	218,4	0,1088	9,571	15,87	24,37	33,49	191,6	218,4	20,767
0,40	14,33	84,87	97,48	0,0525	4,065	6,758	10,40	14,33	84,87	97,48	8,919
5,357	7,397	44,68	51,56	0,0319	2,091	3,479	5,361	7,401	44,68	51,56	4,617
3,114	4,304	26,33	30,47	0,0229	1,215	2,021	3,118	4,308	26,33	30,47	2,692
1,602	2,217	13,72	15,92	0,0208	0,6283	1,042	1,607	2,222	13,73	15,93	1,391
0,6791	0,940	5,893	6,855	0,0187	0,2707	0,4465	0,6860	0,947	5,900	6,862	0,5964
0,3937	0,5457	3,439	4,005	0,0204	0,1607	0,2625	0,4017	0,5533	3,447	4,013	0,3501
0,2033	0,2814	1,777	2,072	0,0231	0,0892	0,1415	0,2129	0,2905	1,787	2,081	0,1865
0,0878	0,1207	0,7582	0,885	0,0269	0,0473	0,0694	0,0998	0,1320	0,7701	0,896	0,0886
0,0495	0,0687	0,4391	0,5130	0,0297	0,0327	0,0456	0,0631	0,0816	0,4527	0,5260	0,0574
0,0263	0,0361	0,2268	0,2649	0,0333	0,0265	0,0331	0,0420	0,0510	0,1425	0,2800	0,0386
0,0111	0,0152	0,0961	0,1122	0,0377	0,0231	0,0260	0,0297	0,0328	0,1147	0,1300	0,0283
0,0055	0,0077	0,0492	0,0575	0,0414	0,0228	0,0243	0,0263	0,0274	0,0699	0,0774	0,0261
0,0032	0,0045	0,0285	0,0333	0,0449	0,0237	0,0246	0,0258	0,0259	0,0510	0,0549	0,0253
0,0018	0,0024	0,0149	0,0173	0,0487	0,0253	0,0257	0,0263	0,0256	0,0394	0,0408	0,0260
0,0008	0,0011	0,0064	0,0074	0,0530	0,0271	0,0273	0,0275	0,0264	0,0331	0,0330	0,0274
0,0004	0,0006	0,0036	0,0042	0,0550	0,0279	0,0279	0,0281	0,0269	0,0313	0,0308	0,0281
0,0002	0,0004	0,0018	0,0021	0,0572	0,0288	0,0289	0,0290	0,0277	0,0306	0,0298	0,0289
0,0001	0,0001	0,0008	0,0009	0,0587	0,0296	0,0296	0,0297	0,0280	0,0303	0,0293	0,0296
—	—	0,0004	0,0005	0,0590	0,0297	0,0297	0,0297	0,0282	0,0301	0,0290	0,0297
—	—	0,0002	0,0004	0,0587	0,0295	0,0295	0,0296	0,0280	0,0297	0,0287	0,0295
—	—	0,0001	0,0002	0,0572	0,0288	0,0288	0,0288	0,0273	0,0288	0,0278	0,0287

er Eindringtiefen [19] von etwa 10<sup>-4</sup> cm, so daß die  $I/D$ -Werte sehr stark durch Oberflächeneffekte be-  
flußt werden können. Die mit gefilterten Eigen-  
strahlungen gefundenen Meßergebnisse lassen kein  
merkliches Absinken der Fluoreszenzausbeute er-  
kennen. Messungen mit streng monochromatischen  
Strahlungen sind in Vorbereitung.

Nach Abschluß der Arbeit wurden von TER-  
POGOSSION und ITTNER [20] Messungen an aro-  
matischen Kohlenwasserstoffen veröffentlicht, aus  
denen eine weitgehende Übereinstimmung mit den  
hier berichteten Wellenlängenabhängigkeiten zu ent-  
nehmen ist. Der von den beiden Autoren beobachtete  
schwächere Anstieg der  $I/D$ -Werte, der einem An-  
steigen der Fluoreszenzausbeute mit zunehmendem  $\lambda$   
entspricht, ist vermutlich auf die geringfügigere  
Homogenisierung der Röntgenstrahlung zurückzu-  
führen. TER-POGOSSION und ITTNER schließen je-  
doch auf Grund der von ihnen für den Energieumsatz  
grundgelegten Werte auf ein Absinken der  
Fluoreszenzausbeute mit zunehmender Wellenlänge.  
Nach obigen Überlegungen kann in dem von den  
beiden Autoren beobachteten Bereich keine Wellen-  
längenabhängigkeit vorhanden sein.

V. Untersuchung von Lösungen.

Über die Fluoreszenz organischer Leuchtstoffe  
in organischen Lösungsmitteln liegt eine große Zahl  
experimenteller Arbeiten vor. Nach KALLMANN und  
MURST [21], die umfassende Untersuchungen an einer  
sehr großen Zahl verschiedener Lösungsmittel und  
gelöster Stoffe durchführten, zeichnet sich Ter-  
phenyl als gelöster Stoff durch besonders große  
Fluoreszenzausbeute aus. Die Fluoreszenzausbeute  
erreicht bei Konzentrationen von einigen g/Liter ein  
Maximum und liegt in derselben Größenordnung, wie  
sie bei kristallinen Leuchtstoffen gefunden wird, ob-  
wohl das reine Lösungsmittel nur eine um mehrere  
Größenordnungen schwächere Fluoreszenz zeigt.  
Weiter tritt nach HARRISON und REYNOLDS [2] un-  
abhängig vom Lösungsmittel immer dieselbe spek-  
trale Zusammensetzung des Fluoreszenzlichtes auf.

Diese Beobachtungen lassen auf eine Übertragung  
der von den Molekülen des Lösungsmittels absorbierten  
Energie auf die Terphenylmoleküle schließen.

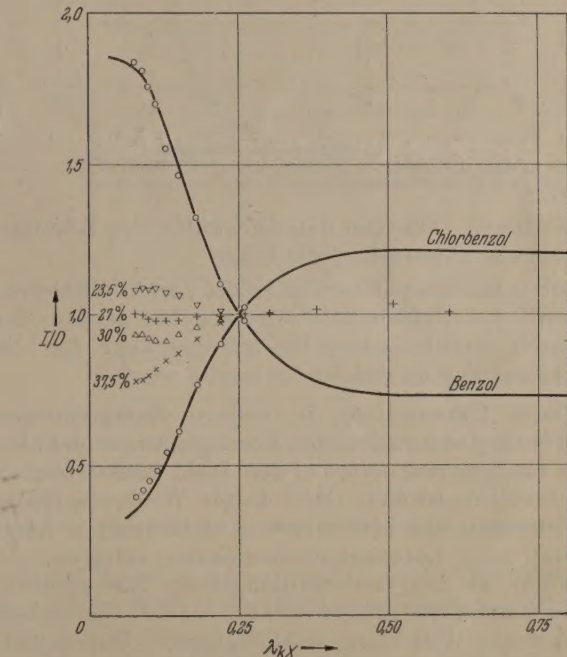


Abb. 3. Wellenlängenabhängigkeit von Lösungen und Lösungsgemischen.

Um diesen Energieübergang direkt nachzuweisen,  
wurde die Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz-  
intensität von Lösungen von Terphenyl in Benzol  
und Monochlorbenzol untersucht.

Nach Abb. 3 zeigt die Benzollösung die gleiche  
Wellenlängenabhängigkeit wie Naphthalin, Anthra-  
cen und Phenanthren; die  $I/D$ -Werte nehmen mit ab-  
nehmender Wellenlänge zu. Das Umgekehrte ist für  
die Chlorbenzollösung der Fall. Rein qualitativ ist  
daraus auf eine Mitwirkung der Moleküle des Lösungs-  
mittels zu schließen. Berechnet man die im Benzol  
und im Chlorbenzol entstehende Photo- und Compton-  
elektronenenergie, so erhält man die ausgezogenen



Kurven, die die beobachteten Wellenlängenabhängigkeiten gut wiedergeben. Daraus folgt, daß die von den Molekülen des Lösungsmittels in Elektronenenergie umgesetzte Röntgenstrahlenenergie an die Terphenylmoleküle weitergegeben wird, von denen dann die Fluoreszenz ausgeht.

Mit Hilfe der Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenz von Lösungsgemischen ist es möglich, den Umsatz der Energie eingehender

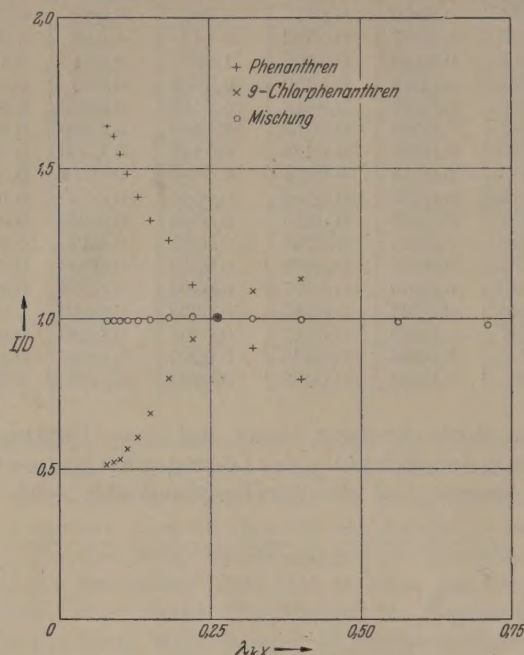


Abb. 4. Wellenlängenunabhängigkeit einer Phenanthren-9-Chlorphenanthren-Mischung und Wellenlängenabhängigkeit ihrer Komponenten.

zu studieren. Die von den Molekülen des Lösungsmittels absorbierte Energie kann

- durch Energiewanderung an die Licht emittierenden Terphenylmoleküle weitergegeben werden oder
- durch strahlungslose Energieübergänge für die Fluoreszenz unwirksam gemacht werden.

Diese Umwandlung in andere Energieformen kann bei den absorbierenden Lösungsmittelmolekülen beim Energietransport, bei den Licht emittierenden Leuchtstoffmolekülen oder durch Wechselwirkung der letzteren mit benachbarten nichtregierten Aktivatoren oder Lösungsmittelmolekülen erfolgen. Je nachdem, wo nun die strahlungslosen Energieübergänge stattfinden, ändert sich die bei den Gemischen beobachtete Wellenlängenabhängigkeit. Unterscheiden sich nämlich zwei Lösungen eines bestimmten Leuchtstoffes in zwei verschiedenen Lösungsmitteln durch ihre Fluoreszenzausbeuten, so wird bei einer Mischung der Lösungen jede der beiden entsprechend ihrer Fluoreszenzausbeute zur Wellenlängenabhängigkeit beitragen, falls die zusätzliche Energielöschung der schwächer fluoreszierenden Lösung nur an den absorbierenden Lösungsmittelmolekülen auftritt. Erfolgt dagegen die zusätzliche Energielöschung nur beim Energietransport von den Lösungsmittelmolekülen zu denen des gelösten Stoffes, so wird bei der Mischung der Lösungen jeder der beiden Bestandteile gleich stark für die Wellenlängenabhängigkeit wirksam sein, da nunmehr die absorbierenden Moleküle von denen beider Lösungsmittel umgeben sind.

Dasselbe gilt für den Fall, daß die Verminderung der Fluoreszenzausbeute durch die Wechselwirkung der gelösten Leuchtstoffmoleküle mit denen des Lösungsmittels zustandekommt.

Die Ergebnisse an einer Mischung von 0,45% ige Terphenyllösungen in Benzol und Monochlorbenzol sind in Abb. 3 eingetragen. Berechnet man die Wellenlängenabhängigkeiten für die angegebenen Mischungsverhältnisse, so findet man (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3.

Berechnete Wellenlängenabhängigkeiten von Lösungsgemischen

kX	23,5% Chlorbenzol 76,5% Benzol		27% Chlorbenzol 73% Benzol		30% Chlorbenzol 70% Benzol		37,5% Chlorbenzol 62,5% Benzol	
	A	B	A	B	A	B	A	B
0,25	1	1	1	1	1	1	1	1
0,20	0,975	1,02	0,959	1,00	0,949	0,982	0,925	0,95
0,15	0,932	1,03	0,895	0,98	0,866	0,940	0,810	0,879
0,10	0,880	1,05	0,846	0,97	0,801	0,918	0,715	0,813
0,06	0,884	1,05	0,824	0,965	0,775	0,903	0,677	0,790

A. Berechnung ohne Berücksichtigung der verschiedenen Fluoreszenzausbeute von Chlorbenzol und Benzol.

B. Berechnung unter Berücksichtigung der verschiedenen Fluoreszenzausbeute von Chlorbenzol und Benzol.

daß die experimentellen Ergebnisse richtig wiedergegeben werden, wenn man das experimentell gefundene Verhältnis der Fluoreszenzausbeuten der beiden Lösungen von 0,68 berücksichtigt. Die Unterschiede der Fluoreszenzausbeuten der Lösungen von Terphenyl in Benzol und Monochlorbenzol sind also im wesentlichen auf erhöhte strahlungslose Übergänge in den absorbierenden Chlorbenzollmoleküle zurückzuführen.

Die Verminderung der Fluoreszenzausbeute bei den Chlorbenzollösungen ist in Übereinstimmung mit den bei Derivaten fester aromatischer Kohlenwasserstoffe gefundenen Gesetzmäßigkeiten. In beiden Fällen führt der Einbau elektronenbindender Gruppen (Nitro- und Karboxylgruppen, Halogene) zur Verminderung oder sogar zur Löschung der Fluoreszenzfähigkeit [22], [23], [24]. Das gleichartige Verhalten von Lösungen und festen Stoffen in bezug auf die Fluoreszenzausbeute wurde auch durch Messungen an Lösungen von Terphenyl in Nitrobenzol und Nitromethan bestätigt. Analog den Ergebnissen an nitrierten festen Leuchtstoffen konnte bei diesen Lösungen keine merkliche Fluoreszenz beobachtet werden.

Über Versuche an festen Lösungen sowie an Gemischen fester fluoreszierender organischer Leuchtstoffe wird in einer späteren Arbeit berichtet.

## VI. Bedeutung der Ergebnisse für die Dosismessung

Die Versuche mit Lösungsgemischen von Benzol und Chlorbenzol, die bei geeigneter Zusammensetzung eine in bezug auf die r-Einheit wellenlängenunabhängige Anzeige ergaben, deuten auf die Möglichkeit der Verwendung des Szintillationszählers als Dosismeßgerät hin. Bisher wurde jedoch keine fluoreszierende Verbindung gefunden, die eine luftäquivalente Zusammensetzung und Anzeige aufweist. Dagegen lassen sich analog den Lösungsgemischen mechanische Gemenge herstellen, die eine wellenlängenunabhängige Messung zulassen. Wegen ihrer guten Fluoreszenzausbeute kommen hierfür insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe und deren



ivate, die Atome höherer Ordnungszahl wie z. B. Or oder Schwefel enthalten, in Frage. Versuche Gemischen von Phenanthren und 9-Chlorphenanen sind in Abb. 4 wiedergegeben. Das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten hängt von der Fluoreszenzausbeute der Stoffe ab.

Damit ist eine Dosismessung an Festkörpern möglich, die gegenüber den bisher angewandten Methoden eine Reihe von Vorteilen aufweist. wird insbesondere durch den Szintillationszähler eine gleichzeitige Dosismessung von Röntgen-,  $\gamma$ - und  $\beta$ -Strahlen ermöglicht. Daneben erscheint auch eine Inangriffnahme des Problems der Dosierung von Neutronenstrahlen mit dem Szintillationszähler ausreicht. Weiter ist die Empfindlichkeit pro Lumeinheit gegenüber der Luftionisationskammer deutlich größer, da die Dichte des Meßkörpers etwa 1000 mal so groß wie die der Luft. Die Meßvolumina können daher wesentlich verkleinert werden, was die Dosismessung örtlich stark veränderlicher Strahlungsdosen ermöglicht. Gleichzeitig entfallen Zuleitungen und andere Teile, die die Verteilung der Dosisleistung im Strahlungsfeld beeinflussen. Über die Anwendung des Szintillationszählers zur Ausmessung der Verteilung der Dosisleistung am Fenster einer Nahbestrahlungsröhre wird an anderer Stelle berichtet [25].

Als Beispiel für die gleichzeitige Dosisbestimmung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen seien die Messungen an Radioaktivem Gold  $Au^{198}$  wiedergegeben. Die für die Bestimmung

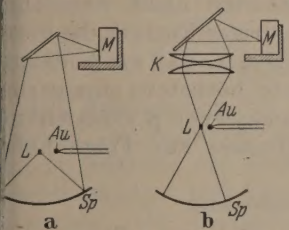


Abb. 5. Anordnung zur Bestimmung der Einfallsdosis.

In Abb. 5a wird das von dem Leuchtstoff L ausgehende Fluoreszenzlicht durch den elliptischen Spiegel Sp nach Umlenkung durch einen Planspiegel auf die Photokathode des Multiplier M fokussiert. Hierbei wird allerdings von der Halterung des radioaktiven Präparates ein vom Abstand Präparat—Leuchtstoff unabhängiger Bruchteil des Fluoreszenzlichtes abgeschattet, was eine Korrektur der Meßwerte oder eine teilweise Abdeckung des Spiegels erfordert. Diese Abschattung wird bei der in Abb. 5b dargestellten Anordnung vermieden, die einen sphärischen Spiegel mit Kondensor zur Abbildung benützt. In beiden Fällen, ganz besonders aber bei der Apparatur der Abb. 5a, ist gewährleistet, daß das Strahlungsfeld praktisch von Streustrahlung außer der Luftstreuung frei bleibt, da sich in der Nähe des Präparates nur der in einem dünnen Faden aufgehängte Leuchtstoff befindet. Die Abstände zu den Spiegeln bzw. Kondensorlinsen betrugen bei den verwendeten Anordnungen 40—50 cm. Die Umlenkung des Fluoreszenzlichtes mit dem Planspiegel ermöglicht einen einwandfreien und einfach auszuführenden Schutz des Multiplier vor direkter  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung.

Die Dosis in Wasser in Abhängigkeit vom Präparatabstand konnte mit dem in Abb. 6 dargestellten

Wasserphantom bestimmt werden. Das vom Leuchtstoff L ausgehende Fluoreszenzlicht wird hier durch den Plexiglasstab P auf die Photokathode des Multiplier M geleitet. Der Stab ragt mit seinem oberen Teil ins Wasser hinein und ist hier wegen des geringfügigen Unterschiedes des Brechungskoeffizienten von Plexiglas und Wasser mit Aluminium bedampft. Im unteren Teil wird dagegen mit Luft als angrenzendem Medium die Totalreflexion ausgenutzt. Der in der Meßanordnung verwendete Plexiglasstab<sup>1</sup> hatte einen Durchmesser von 9,3 mm und eine Länge von 480 mm. Kontrollmessungen ergaben, daß die Fluoreszenzintensität des Plexiglasses auch bei den kleinsten verwendeten Leuchtstoffvolumina ( $0,8 \times 1,0 \times 0,2 \text{ mm}^3$ ) weniger als 2% der des Leuchtstoffes betrug. Bei Entleerung des Wasserphantoms bis auf die Höhe des Leuchtstoffes konnte

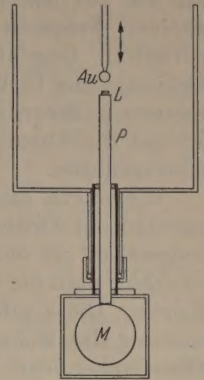


Abb. 6. Wasserphantom zur Bestimmung der Tiefen- und Oberflächendosis.

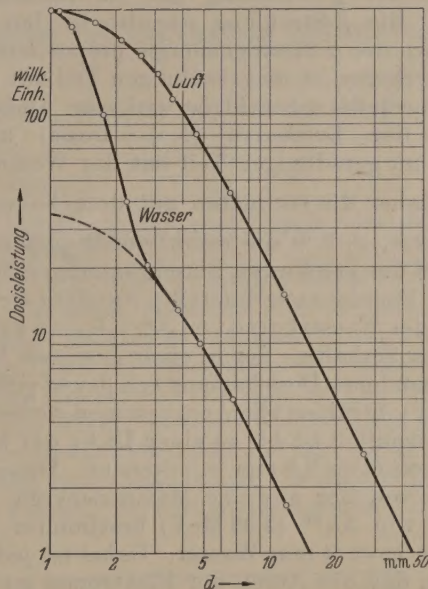


Abb. 7. Abhängigkeit der Dosisleistung vom Präparatabstand.

mit der Anordnung darüber hinaus die Oberflächendosis (Dosis an der Oberfläche einschließlich der Rückstreuung) gemessen werden.

Der Verlauf der Oberflächendosis und der Dosis in Wasser ist für ein Kügelchen aus Radiogold  $Au^{198}$  mit einem Durchmesser von 2 mm in Abb. 7 in Abhängigkeit vom Abstand Präparatzentrum—Leuchtstoff wiedergegeben. Der Leuchtstoff bestand aus einer wellenlängenunabhängigen Mischung von Anthracen und 2-Chloranthracen. Das polykristalline Material wurde unter Zugabe einer sehr stark verdünnten Kollodiumlösung zu Scheibchen von 0,5 mm Dicke gepreßt. Der in Abb. 7 wiedergegebene Verlauf ist mit einem Scheibchen von 1,8 mm Durchmesser gemessen. Man erkennt, daß die Dosisleistung an der Oberfläche für Abstände  $d > 6 \text{ mm}$  umgekehrt pro-

<sup>1</sup> Praktisch nicht fluoreszierendes Plexiglas der Fa. Röhm und Haas, Darmstadt.



portional zum Quadrat des Abstandes abfällt. Mit kleiner werdender Entfernung tritt die Abweichung vom quadratischen Verlauf immer stärker hervor. Sie ist auf die räumliche Ausdehnung des radioaktiven Präparates und des Leuchtstoffes zurückzuführen. Gegenüber der Oberflächendosis fällt die Dosisleistung in Wasser auf den ersten beiden Millimetern außerordentlich stark ab. Dieses Verhalten ist auf die Absorption der  $\beta$ -Strahlen im Wasser zurückzuführen.

Verschiebt man die Kurve der Oberflächendosis parallel zur Ordinatenachse bis sie in ihrem geradlinigen Teil mit der Wasserkurve zur Deckung kommt, so erhält man die in Abb. 7 gestrichelt eingezeichnete Kurve. Diese gibt in erster Näherung die  $\gamma$ -Dosisleistung des Goldpräparates wieder. Die Kurve der Oberflächendosis (Luftkurve) setzt sich nämlich aus dem Beitrag der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung zusammen. Da nun die Schwächung der  $\beta$ -Strahlen beim Durchlaufen einiger Millimeter Luft geringfügig ist und infolge Fehlens irgendwelcher Ausblendung der Einfluß der Streuung auf die Gesamtenergie im Strahlenbündel vernachlässigt werden kann, so wird über einen kleinen Entfernungsbereich das Energiespektrum der  $\beta$ -Strahlung nur unwesentlich geändert<sup>1</sup>. Die  $\beta$ -Strahlung ist also in den ersten Millimetern der  $\gamma$ -Strahlenenergie proportional. Bei der Wasserkurve ist im geradlinigen Teil mit Sicherheit nur noch die  $\gamma$ -Strahlung wirksam. Durch Verschieben der Luftkurve ( $\beta + \gamma$ -Dosis) bis zur Deckung im geradlinigen Teil mit der Wasserkurve werden daher die Ordinaten mit dem Faktor  $\frac{\gamma}{\beta + \gamma}$

multipliziert, so daß die resultierende (gestrichelte) Kurve mit den erwähnten Einschränkungen den Verlauf der  $\gamma$ -Dosisleistung darstellt. Aus dem vertikalen Abstand der Wasserkurve von der  $\gamma$ -Kurve kann nun direkt das Verhältnis der in einer gewissen Wassertiefe vorhandenen Dosisleistung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen zu der der  $\gamma$ -Strahlen allein entnommen werden. Der  $\beta$ -Strahleneinfluß ist bis zu einer Dicke der Wasserschicht von etwa 2,8 mm zu erkennen. Dieser Wert differiert von der aus der Maximalenergie der  $\beta$ -Strahlen von  $\text{Au}^{198}$  (0,96 MeV) bestimmten Reichweite von etwa 4 mm Wasser. Dabei ist jedoch zu beachten, daß der Anteil der Elektronen mit maximaler Energie an der Gesamtzahl der Elektronen geringfügig ist. Durch die starke Eigenabsorption des Präparates für die  $\beta$ -Strahlen vermag zusätzlich nur die äußerste Oberflächenschicht Elektronen der Maximalenergie zu liefern, so daß deren Anteil an der Gesamtzahl der Elektronen noch weiter vermindert wird. Um den Energiebeitrag dieser Elektronen nachzuweisen, müßte daher die Empfindlichkeit der Meßanordnung wesentlich erhöht werden.

In unmittelbarer Nähe des Präparates ergibt sich ein  $\frac{\beta + \gamma}{\gamma}$ -Wert von 8,5; d. h. die von den Elektronen abgegebene Dosis ist hier 7,5mal so groß wie die der  $\gamma$ -Strahlung des Radiogoldes. Es ist dabei zu be-

achten, daß dieses  $\beta/\gamma$ -Verhältnis wegen der starken Absorption der  $\beta$ -Strahlen im Präparat von dessen geometrischer Form abhängt. Weiter muß erwähnt werden, daß sich der Wert auf eine Leuchtstoffdicke von 0,5 mm bezieht. Das  $\beta/\gamma$ -Verhältnis für jede größere Schichtdicke kann aus den linear aufgetragenen Wasser- und  $\gamma$ -Werten durch Bestimmung der Fläche unter den Kurven direkt bestimmt werden, wobei die verschiedene Dichte von Leuchtstoff und Wasser zu berücksichtigen ist. Die Ergebnisse, die für die Medizin von großem Interesse sind, stehen in guter Übereinstimmung mit Messungen an Anthraceneinkristallen<sup>1</sup> verschiedener Dicke [27].

Der Wert des  $\beta/\gamma$ -Verhältnisses wurde auch mit der Anordnung der Abb. 5a geprüft. Die  $\beta$ -Strahlung wurde dabei durch Zwischenschalten von Plexiglas absorbiert. Die gefundenen Werte stimmen mit denen der Messungen am Wasserphantom überein. Daraus ist zu schließen, daß die Rückstreuung der Leuchtstoff durchdringenden Elektronen und  $\gamma$ -Strahlen etwa gleich groß oder geringfügig kleiner muß. Messungen der  $\gamma$ -Rückstreuung ergaben für Plexiglas bei einem Abstand von Präparat und Meßkörper von 4 mm einen Wert  $< 5\%$ .

Die hier mitgeteilten Meßergebnisse schließen wegen der an anderer Stelle [17], [18] erwähnten Inkonzanz der Fluoreszenzausbeute bei Elektronen anregung eine gewisse Unsicherheit ein. Wie aus Messungen von BROWNELL [26] hervorgeht, ändert sich aber die Form des  $\beta$ -Spektrums nach Durchlaufen absorbierender Schichten nicht wesentlich. Die Zahl der Elektronen niedriger Energie, die unterbewertet würden, ist also gering, so daß die Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute höchstens eine geringfügige Erniedrigung der gemessenen  $\beta$ -Dosisleistung und damit des  $\beta/\gamma$ -Verhältnisses zur Folge haben kann.

#### Zusammenfassung.

1. Die Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenzintensität verschiedener fester und flüssiger organischer Leuchtstoffe wird im Röntgengebiet ( $\lambda = 0,078 - 1,78$  kX) untersucht. Aus den Ergebnissen folgt, daß für den Leuchtvorgang die in Energie von Photo- und Comptonelektronen umgesetzte Röntgenenergie wirksam ist und daß die Fluoreszenzausbeute praktisch konstant bleibt. Die Berechnung der Wellenlängenabhängigkeit eines Leuchtstoffes bestimmter Zusammensetzung und Dicke ist damit möglich.

2. Bei Lösungen geringer Mengen eines organischen Leuchtstoffes in organischen Lösungsmitteln wird die Wellenlängenabhängigkeit durch das Lösungsmittel bestimmt, womit die Energieübertragung von den Molekülen des Lösungsmittels auf den Leuchtstoff direkt nachgewiesen ist. Der verminderte Wirkungsgrad der Chlorbenzollösungen gegenüber denen des Benzols ist auf strahlungslose Energieübergänge von den absorbierenden Chlorbenzolmolekülen zurückzuführen.

<sup>1</sup> Nach BROWNELL [26] tritt bei einer Schichtdicke von 100 mg/cm<sup>2</sup> eine Verminderung der mittleren Energie der  $\beta$ -Strahlen um etwa 10% und eine Erniedrigung der Gesamtenergie auf 50% ein. Die Dicke entspricht etwa 80 cm Luft, so daß die Abnahme der mittleren Energie pro cm Luft nur etwa 1%<sub>00</sub> beträgt. Die Gesamtenergie wird durch 1 cm Luft um etwa 1% erniedrigt.

<sup>1</sup> Der Elektronenumsatz der  $\gamma$ -Strahlung des  $\text{Au}^{198}$  ( $E = 0,41$  MeV) erfolgt im wesentlichen durch Comptonprozesse. Da die Comptonabsorption massenproportional verläuft, verhält sich Anthracen in diesem Energiebereich wegen seiner gewebeähnlichen Dichte praktisch gleich äquivalent. Anthracen kann daher in diesem Sonderfall trotz der früher erwähnten Wellenlängenabhängigkeit für Dosismessungen verwendet werden.



3. Bei Verwendung von Leuchtstoffen bestimmter Zusammensetzung ist der Szintillationszähler als Meßgerät verwendbar. Die Vorteile gegenüber üblichen Meßmethoden werden angegeben. Als Beispiel werden die Messungen der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dosisleistung eines Kügelchens aus Au<sup>198</sup> wiedergegeben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. GLOCKER für die seitige Unterstützung und sein stetes Interesse der Ausführung der Arbeit. Ebenso spreche ich Herrn Prof. Dr. H. RICHTER meinen Dank für wertvolle Ratschläge und Unterstützung aus. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für Überlassung von Apparaten und Röhren zu Dank verpflichtet.

**Literatur.** [1] HANLE, W.: Naturwiss. **38**, 176 (1951). — HARRISON, F. B. u. G. T. REYNOLDS: Physic. Rev. **79**, (1950). — [3] GLOCKER, R.: Röntgen- u. Radiumphysik Mediziner, Thieme Stgt. 1949, S. 123. — [4] VICTOREEN, A.: J. appl. Physics **20**, 1141 (1949). — [5] LEA, D. E.: Ions of Radiations on Living Cells, Cambridge 1946, 348. — [6] SMELTZER, J. C.: Rev. Sci. Inst. **21**, 669 (1950). — [7] BREITLING, G. u. R. GLOCKER: Naturwiss. **39**, (1952). — [8] EISL, A.: Ann. Physik **3**, 277 (1929). —

[9] GERBES, W.: Ann. Physik **23**, 648 (1935). — [10] PIGGE, H.: Ann. Physik **20**, 233 (1934). — [11] GRAY, L. H.: Proc. Cambridge philos. Soc. **40**, 72 (1944). — [12] CURRAN, S. C., A. L. COCKROFT u. G. M. INSCH: Philos. Mag. **41**, 517 (1950). — [13] PONTECORVO, B.: Helv. physica Acta **23**, 97 (1950). — [14] VALENTINE J. M.: Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **211**, 75 (1952). — [15] BROSER, I., L. HERFORTH, H. KALLMANN u. U. M. MARTIUS: Z. Naturforsch. **3a**, 6 (1948). — [16] BROSER, I., H. KALLMANN u. U. M. MARTIUS: Z. Naturforsch. **4a**, 204 (1949). — [17] HOPKINS, J. I.: Physic Rev. **77**, 406 (1950); Rev. Sci. Inst. **22**, 29 (1951). — [18] JENTSCHKE, W. K., F. S. EBY, C. J. TAYLOR, M. E. REMLEY u. P. G. KRUGER: Physic. Rev. **83**, 170 (1951). — [19] GLENDENIN, L. E.: Nucleonics **2**, Nr. 1, 12 (1948). — [20] TER-POGOSSION, M. u. W. B. ITTNER: Nucleonics **10**, Nr. 2, 48 (1952). — [21] KALLMANN, H. u. M. FURST: Physic. Rev. **79**, 857 (1950); **81**, 853 (1951); **85**, 816 (1952); Nucleonics **8**, 32 (1951). — [22] LEY, H. u. K. v. ENGELHARDT: Z. physik. Chem. **74**, 1 (1910). — [23] FÖRSTER, TH.: Fluoreszenz org. Verb. Göttingen. Verlag Vandenhoeck u. Ruprecht 1951. — [24] GARLICK, G. F. J.: Luminescent Materials, Oxford 1949. — [25] BREITLING, G. u. R. GLOCKER: Strahlentherapie **88**, 93 (1952). — [26] BROWNELL, G. L.: Nucleonics **10**, Nr. 6, 30 (1952). — [27] BREITLING, G. u. R. GLOCKER: Strahlentherapie z. Z. im Druck.

Dr. GERHARD BREITLING,  
Röntgeninstitut der T. H., Stuttgart.

# Elektronenmikroskopische Untersuchung der Oberfläche von gedehntem Reinstaluminium. II.

Von HEINZ WILSDORF und DORIS KUHLMANN-WILSDORF, Pretoria und Johannesburg.

Mit 35 Textabbildungen.

(Eingegangen am 10. Juli 1952.)

## Cross Slip.

Die Erscheinung des *Cross Slip* wurde 1948 von ADDIN, MATHEWSON und HIBBARD [1] entdeckt und ist seitdem der Gegenstand einer Anzahl von experimentellen und theoretischen Untersuchungen worden. Die obengenannten Forscher, die den *Cross Slip* in Messing untersuchten, fanden, daß er in diesem Metall nur auf (111)-Ebenen stattfindet, und daß er sofort mit den ersten Gleitbändern schon bei den kleinsten Deformationen auftritt.

Unmittelbar nach der Entdeckung des *Cross Slip* wurde er auch in Aluminium erkannt [2]. CAHN [3] beschäftigte sich dann eingehender mit *Cross Slip* in Aluminium, da er *Cross Slip* im Überfluß auf den von ihm untersuchten Kristallen mit besonderer Orientierung fand. Daraus wurde offenbar vielfach geschlossen, daß *Cross Slip* auf Aluminium eine gewöhnliche Erscheinung ist. Dies jedoch entspricht nicht unseren Erfahrungen mit gedehntem Reinstaluminium. Von 8 besonders sorgfältig untersuchten Einkristallen zeigten nur zwei, nämlich die Kristalle 11 und 14 *Cross Slip*. Auf einer Reihe von Proben mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,1 mm wurde kein einziger Fall von *Cross Slip* entdeckt, und bei Proben mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,5—1 mm war von mindestens 10 klar erkennbaren Kristallen nur auf einem einzigen *Cross Slip* vorhanden. Auf dem letztgenannten Kristall befanden sich zwei starke Gleitbandsysteme, die beide *Cross Slip* zeigten. So wurden also in einer beträchtlichen Anzahl von Aluminiumkristallen nur drei mit *Cross Slip* gefunden, und die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf diese drei Kristalle mit *Cross Slip* in insgesamt vier Gleitbandsystemen. Die Zahl der ein-

zelnen untersuchten *Cross Slip*-Bänder dagegen ist ziemlich groß.

Die Frage, warum einzelne Kristalle *Cross Slip* zeigen, die große Mehrzahl aller Kristalle dagegen nicht, kann noch nicht beantwortet werden. Da auf den von CAHN [3] untersuchten Kristallen so reichlich *Cross Slip* auftritt und zwar auf Oberflächen, für die  $\theta$ , der Winkel zwischen Gleitrichtung und Oberfläche in der Gleitebene, 90° beträgt, lag der Gedanke nahe, daß eine Abhängigkeit von diesem Winkel bestehen könnte. Es wurden deswegen in Tabelle 1 die

Tabelle 1.

Kristall	$\theta$ in Grad	Cross Slip
Vielkristall	40	ja
(Korn 0,5 bis 1 mm)	70	ja
11	52	ja
12	12	nein
14	81	ja
15	24	nein
16	54—78	nein
18	53	nein
19	36	nein

Werte des Winkels  $\theta$  für Kristalle mit und ohne *Cross Slip* zusammengestellt. Dabei wurde die Oberflächenorientierung des Kristalliten mit *Cross Slip* in einer vielkristallinen Probe zunächst mit der Methode von KOSTRON [4] roh bestimmt und dann mit Hilfe eines WULFSCHEN Netzes so nachjustiert, daß die auf der Oberfläche gemessenen Winkel zwischen den Spuren der verschiedenen (111)-Ebenen möglichst genau stimmten. Trotzdem beträgt die Un-



sicherheit in den so erhaltenen Werten für  $\theta$  sicher mehr als  $6^\circ$ . Die Tabelle zeigt keine eindeutige Abhängigkeit zwischen dem Winkel  $\theta$  und dem Auftreten von Cross Slip.

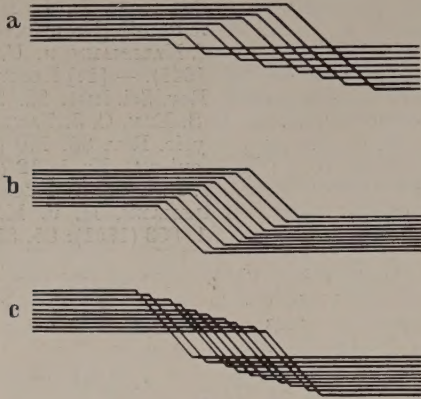


Abb. 1. Schematische Darstellung von Cross Slip-Arten.

Aus seinen lichtoptischen Beobachtungen schloß CAHN, daß sich in Aluminium im Gegensatz zu Messing neben den (111)-Ebenen noch weitere kristallographische Ebenen am Cross Slip beteiligen. Der Frage, welche kristallographischen Ebenen in Aluminium als Cross Slip-Ebenen auftreten, wurde deswegen besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Es wurde jedoch kein Fall gefunden, in dem der Cross Slip auf einer anderen als einer (111)-Ebene stattgefunden hätte.

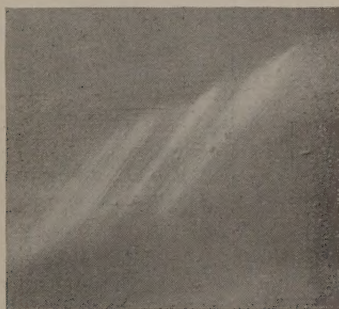
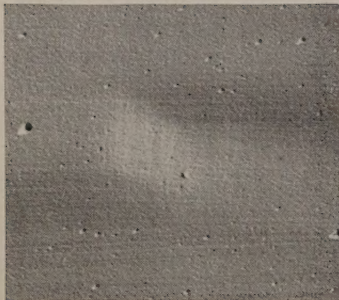
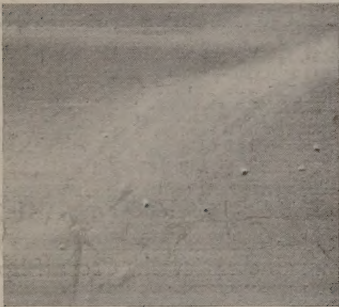


Abb. 2. Beispiele zu den in Abb. 1 skizzierten Cross Slip-Arten;  
a Kristall 11, 16% gedehnt, 7 600:1;  
b Kristall 14, 18% gedehnt, 10 000:1;  
c Kristall 11, 16% gedehnt, 7 500:1.

BARD [1] an Messing scheint bei gedehntem Reinstaluminium der Cross Slip nicht schon mit den ersten Gleitbändern bei den geringsten Deformationen zu

entstehen, denn Kristall 11 zeigte bei einem  $\gamma$  von  $\gamma=0,11$  und Kristall 14 bei  $\gamma=0,07$  noch kein Cross Slip, sondern erst die Proben bei  $\gamma=0,43$  beziehungsweise  $\gamma=0,41$  wiesen Cross Slip-Linien auf.

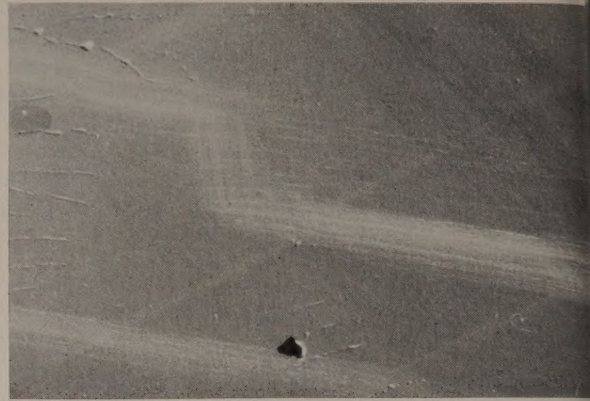


Abb. 3. Mischtyp zu den in Abb. 1 gezeichneten Cross Slip-Arten. Vielkristall, Korngröße 0,5–1 mm, 17% gedehnt. 6 200:1.

Ganz allgemein sind die individuellen Linien im Cross Slip feiner als die in den Gleitbändern, d. h. ihre Stufentiefe ist sehr gering. Weiterhin zeigen sie häufig keinen beobachtbaren geringsten Abstand voneinander, so daß im Cross Slip oft die Einzellinien nicht mehr aufgelöst sind.



Abb. 4. Cross Slip auf der gleichen wie in Abb. 3 gezeigten Probe. Beachte, daß der Cross Slip in den beiden verschiedenen Gleitsystemen die gleiche Richtung hat. 5000:1.

Die kristallographischen Verhältnisse bei rein Zug- bzw. reiner Druckverformung sind so, daß die beiden höchstbeanspruchten Systemen eines Kristalls immer die Cross Slip-Ebene gemeinsam ist, abgesehen natürlich mit verschiedenen Gleitrichtungen. Ein Vergleich der Abb. 3 und 4 gibt dafür ein Beispiel. Die beiden Abbildungen wurden vom gleichen elektronenmikroskopischen Abdruck erhalten und zeigen die gleichen Gleitsysteme; und zwar treten, da der Cross Slip eingerechnet, alle vier möglichen Gleitlinienrichtungen auf. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Richtung der Cross Slip-Linien auf den beiden Aufnahmen die gleiche ist.

Ganz überwiegend ist der Winkel, der mit den Gleitlinien und den Cross Slip-Linien am Verzweigungspunkt eingeschlossen wird, größer als  $90^\circ$  (Abb. 5a). Spitzer Winkel (Abb. 5b) treten sehr selten auf. Das erkennt man schon auf den Aufnahmen von OGILVIE und BOAS [2], auf denen alle Cross Slip-Bänder stumpfen Winkel mit den Gleitbändern bilden.



er vorliegenden Untersuchung wurde unter den  
s Slip-Bändern der beiden Gleitbandsysteme des  
Kalles in der genannten vielkristallinen Probe kein

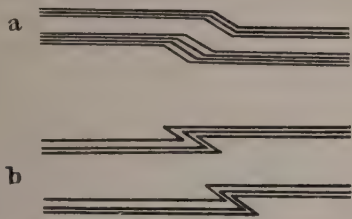


Abb. 5. Cross Slip unter a stumpfen und b spitzen Winkeln.

l eines spitzwinkligen Cross Slip gefunden. Ein  
ziger Fall von deutlichem spitzwinkligen Cross  
o wurde auf Kristall 11 entdeckt (Abb. 6). Der  
iche Kristall zeigte mehrere sonderbare Unstetig-  
ten, die anscheinend durch schlecht ausgebildeten

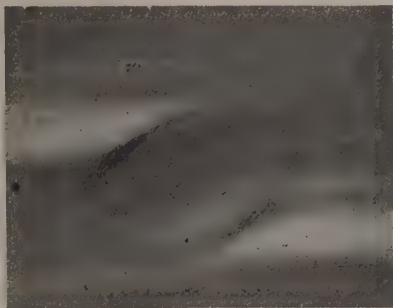


Abb. 6. „Spitzwinkliger“ Cross Slip.  
Kristall 11, 16% gedehnt. 9500 : 1.

ross Slip unter spitzen Winkeln hervorgerufen sind  
bb. 7). Eine vergrößerte Aufnahme der deutlich-  
en unter diesen Unstetigkeiten zeigt in der Tat ein-  
ne Cross Slip-Linien, (Abb. 8), die, wie es erwartet  
werden sollte, die gleiche Richtung haben wie die  
inien des stumpfwinkligen Cross Slip der gleichen  
robe (siehe linke Seite von Abb. 7).

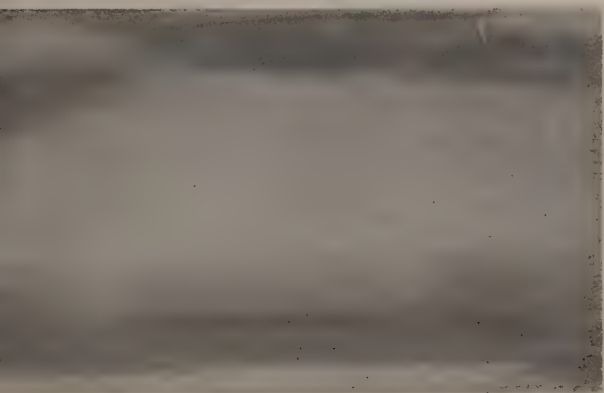


Abb. 7. Ungewöhnliche Unstetigkeiten in Gleitbändern.  
Kristall 11, 16% gedehnt. 7400 : 1.

Somit erfolgt im allgemeinen die Verbindung  
weier Gleitbänder durch Cross Slip so, daß stumpfe  
Winkel entstehen. Wenn man also von einer Seite  
ner Aufnahme herkommend (z. B. der linken in  
bb. 5) den Verlauf der einzelnen Gleitbänder ver-  
folgt, so findet man, daß der Cross Slip fast ohne Aus-  
nahme in einer Richtung verläuft (z. B. nach rechts  
enten), aber nicht in der umgekehrten Richtung  
nach links oben). Eine Bevorzugung einer Richtung

der besprochenen Art wurde dagegen nicht auf Prä-  
paraten des Kristalls 14 gefunden. Auf diesem Kri-  
stall verlaufen die Cross Slip-Linien praktisch senk-  
recht zu den Gleitbän-  
dern (Abb. 2b), und die  
beiden verschiedenen  
Richtungen lassen sich  
sehr leicht an der unter-  
schiedlichen Helligkeit  
der Cross Slip-Bänder  
erkennen (Abb. 9), wie  
in Abb. 10 klar ge-  
macht ist.

Die Beobachtung,  
daß Cross Slip vor-  
nehmlich in dem Sinne  
stattfindet, daß stum-  
pfe Winkel entstehen,  
erscheint völlig verständlich, da dadurch die Gleit-  
bänder insgesamt kürzer werden als wenn der  
Cross Slip spitze Winkel mit den Gleitbändern bil-



Abb. 8. Eine Unstetigkeit  
der in Abb. 7 gezeigten Art,  
in welcher einige Cross Slip-Linien  
erkennbar sind. Kristall 11,  
16% gedehnt. 14 000 : 1.



Abb. 9. Gleitbänder verbunden durch verschieden gerichteten  
Cross Slip der gleichen Ebene. Kristall 14, 18% gedehnt. 7 600 : 1.

den würde, d. h. der erste Fall ist energetisch gün-  
stiger als der zweite. Wenn man nun aber in Betracht  
zieht, daß der Winkel zwischen Gleitebene und Cross  
Slip-Ebene kristallographisch fest liegt und für jede  
mögliche Kombination den gleichen Wert hat, so ist  
es sehr erstaunlich, daß ein Kristall, dessen Ober-

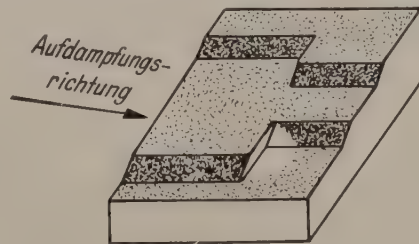


Abb. 10. Skizze zur Erklärung von Abb. 9.

fläche zufälligerweise so orientiert ist, daß die Cross  
Slip-Linien senkrecht zu den Gleitlinien verlaufen,  
anscheinend keine Bevorzugung der Richtung des  
Cross Slip zeigt. Im Inneren des Kristalles ent-  
spricht den beiden möglichen Konfigurationen doch  
einmal ein spitzer und einmal ein stumpfer Winkel  
zwischen der Gleitebene und der Cross Slip-Ebene.  
Auf diesen Punkt wird später noch einmal zurück-  
gekommen.



In seiner äußerst interessanten Untersuchung der Oberflächenstrukturen auf verformten Aluminiumkristallen beschreibt CAHN [3] das merkwürdige Verhalten von Gleitbändern in der Nähe von Ätzgruben. Diese Erscheinung wurde auch in der vorliegenden Untersuchung beobachtet (Abb. 11 u. 12). Es zeigt sich nämlich, daß Gleitbänder, die dicht

Systems nicht wie beim normalen Cross Slip an Linien eines anderen Gleitsystems, sondern aus kurzen Stückchen des gleichen Systems (Abb. 13 u. 14). Diese Gleitlinienanordnung mag z.T. verantwortlich sein für CAHNs Resultat, daß sich andere kristallographische Ebenen neben den (111)-Ebenen am Cross Slip beteiligen.

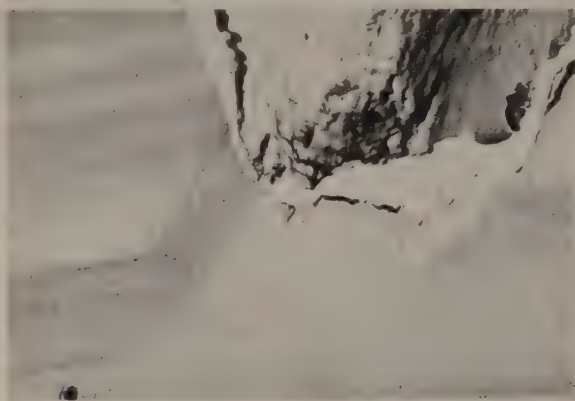


Abb. 11. Gleitband, das durch Cross Slip mit einer Ätzgrube verbunden ist. Kristall 11, 16% gedehnt. 4 500 : 1.

neben Ätzgruben verlaufen, so daß ihre Gleitebene von dieser durchdrungen werden, in ihrer Nähe eine Lücke aufweisen. Ein solches Gleitband ist an zwei Stellen durch Cross Slip mit der Ätzgrube verbunden. In allen untersuchten Fällen erfolgte auch dieser Cross Slip auf (111)-Ebenen. CAHN hat diese Erscheinung bereits erklärt: Auf dem Teil der Gleitebene der in Gleitrichtung zum Metallinnern hin auf

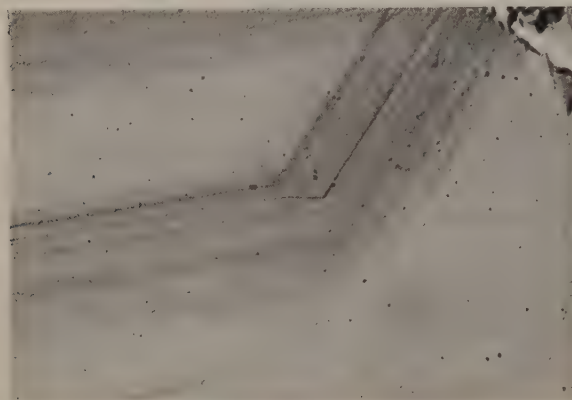


Abb. 12. Durchlaufende Stufe in dem in Abb. 11 gezeigten Cross Slip. 19 700 : 1.

der Oberfläche einer Ätzgrube endet, besteht offenbar keine oder nur sehr geringe Schubspannung, und daher kann auf ihm keine reguläre Gleitung stattfinden. Der Cross Slip, der das Gleitband mit der Ätzgrube verbindet, erstreckt sich von der freien Probenoberfläche aus vermutlich nur bis zur Oberfläche der Ätzgrube und setzt sich nicht in das Metallinnere hinein fort. Bemerkenswert auf Abb. 12 ist die klare durch Gleitband und Cross Slip ungebrochen hindurchlaufende Stufe.

Neben dem bisher besprochenen normalen Cross Slip ist gelegentlich eine Erscheinung beobachtet worden, die bei lichtmikroskopischer Untersuchung zweifellos ebenfalls als Cross Slip angesprochen werden würde. In diesem Falle aber besteht die Verbindung zwischen den benachbarten Gleitbändern eines

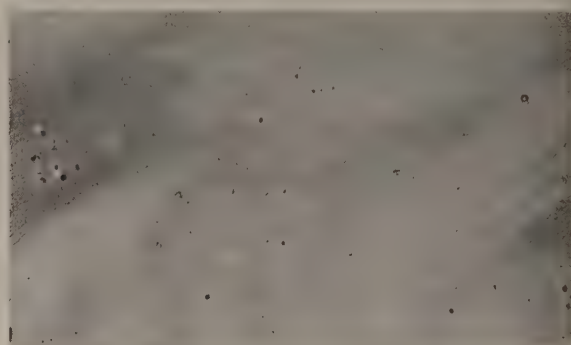


Abb. 13. Verbindung zweier Gleitbänder durch Gleitlinien des gleichen Systems. Kristall 14, 18% gedehnt. 7 600 : 1.

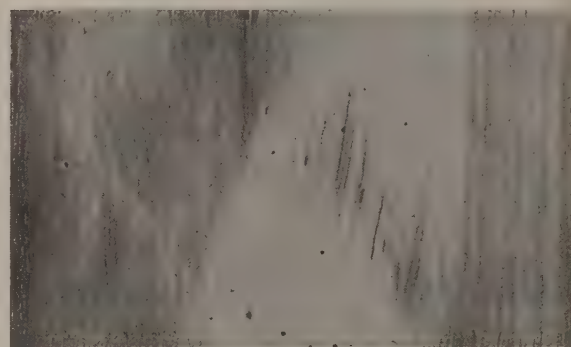


Abb. 14. Verbindung zweier Gleitbänder durch Gleitlinien des gleichen Systems. Vielkristall, Korngröße 0,1 mm, 41% gedehnt. 14 500 : 1.

#### Zug- und Druckgleitbänder.

Es ist schon seit langem bekannt<sup>1</sup>, aber anscheinend bei Gleitbanduntersuchungen nicht immer genügend beachtet worden, daß es zwei verschiedenen Gleitbandtypen gibt. Die eine Art entsteht vornehmlich bei Druckbeanspruchung, die andere bei Zug, und wir wollen sie deswegen kurz Druckgleitbänder und Zuggleitbänder nennen (Abb. 15). Eine vermutlich neue, recht interessante Beobachtung ist aber, daß bei gewissen Orientierungen der Oberfläche bei Zugbeanspruchung Druckgleitbänder auftreten und umgekehrt.

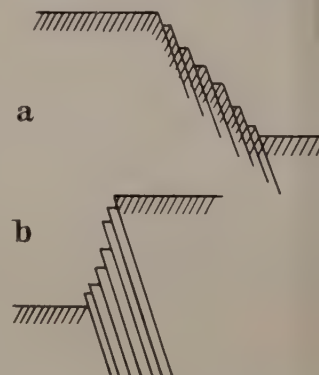


Abb. 15. Schematische Darstellung von a Zuggleitbändern und b Druckgleitbändern.

Die Bedingung dafür ist, daß der Schnitt der Oberfläche mit der Gleitebene zwischen der großen Achse der Gleitellipse und der Gleitrichtung liegt. Von den seltenen Fällen abgesehen, daß die große Achse der Gleitellipse mit der aktiven Gleit-

<sup>1</sup> Siehe z. B. GREENLAND [5] und BARRETT [6].



htung praktisch zusammenfällt, schließen die den höchstbeanspruchten Gleitrichtungen der aktiven Gleitebene die große Achse der Gleitellipse. Die Projektion der Zugrichtung auf die Gleitebene) zwischen sich ein. Wenn nun Kristalle, z. B. vielkristallinen Proben, abwechselnd oder gleichzeitig in den beiden höchstbeanspruchten Gleitrich-

Einkristalle bisher nicht beobachtet worden; aber ein Beispiel dafür auf einer komplex verformten Probe ist bereits auf den ersten Gleitbandaufnahmen von EWING und ROSENHAIN [7] zu finden (Abb. 17). Auf diesem Bild erkennt man, daß ein Band des von oben nach unten verlaufenden Systems alle es kreuzenden Bänder im umgekehrten Sinne versetzt als normal.

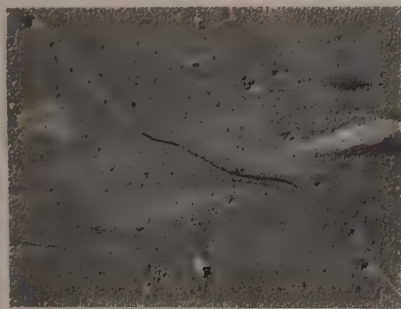


Abb. 16. Eine stark gekrümmte Gleitlinie, die dem beschattenden Strahl teilweise zugewandt, im übrigen von ihm abgewandt ist.

ngen einer Gleitebenenschar gleiten, so entstehen bei besonderen Orientierungen der Oberfläche durch Gleitbandscharen, die teils aus Zug- und teils aus Druckgleitbändern bestehen. Unter dem Lichtmikroskop ließe sich das bei Einfachgleitung kaum feststellen, wohl aber bei einer elektronenmikroskopischen Untersuchung, denn bei beschatteten Abdrücken erscheinen Gleitbänder immer dann dunkel, wenn sie dem beschattenden Dampfstrahl zugewandt sind, und hell wenn sie von ihm abgewandt sind. Das

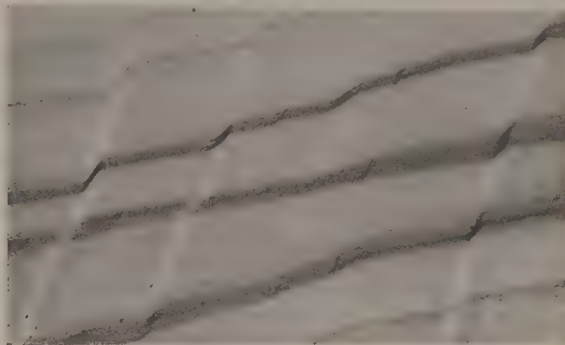


Abb. 18. Richtungsunterschiede von zu verschiedenen Zeiten entstandenen Gleitbändern bei Doppelgleitung. Kristall 12, 20% gedehnt. 5 000 : 1.

#### Gekrümmte Gleitbänder.

Im Zusammenhang mit dem Wachstum von Gleitbändern (Teil I) wurde die Erscheinung des „Überkreuzens“ von Gleitbändern besprochen und gezeigt, daß die in diesem Phänomen auftretenden scheinbar gekrümmten Gleitbänder keine unkristallographische Gleitung anzeigen, sondern durch streng kristallographische Abgleitung entstehen. Diese Überkreuzungen sind nicht das einzige Beispiel von scheinbar gekrümmten Gleitbändern und im folgenden sollten weitere Fälle besprochen werden

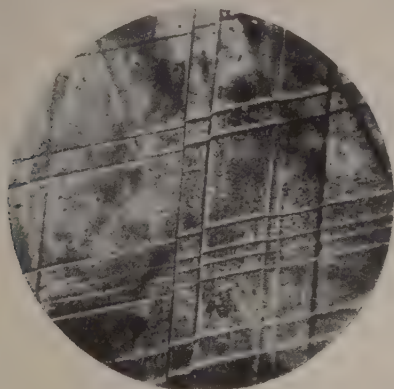


Abb. 17. Lichtmikroskopische Aufnahme von Gleitbändern auf Blei (nach EWING und ROSENHAIN). Man kann erkennen, daß ein Gleitband des zweiten Systems eine andere Gleitrichtung hatte als die übrigen Gleitbänder. 1000 : 1.

st sehr klar in Abb. 16 zu erkennen. Hier ist eine einzelne Gleitlinie durch Doppelgleitung so verbogen worden, daß sie teilweise dem beschattenden Strahl zugewandt ist, während sie durchweg von ihm abgewandt ist. Somit erscheinen Zuggleitbänder einer betrachteten Gleitbandschar hell, wenn Druckgleitbänder in ihr dunkel erscheinen und umgekehrt.

Es wurden nun mehrfach besonders bei Vielkristallen, gelegentlich aber auch bei Einkristallen, Gleitbandscharen entdeckt, die dunkle und helle Gleitbänder enthielten, woraus nach dem eben Besprochenen geschlossen werden muß, daß sich die entsprechenden Gleitebenenscharen in zwei verschiedenen Gleitrichtungen betätigt haben müssen. Anscheinend ist ein solches Verhalten für axial gedehnte



Abb. 19. Scheinbar unkristallographisch gekrümmte Gleitbänder, entstanden durch Gleitung eines zweiten Systems, dessen Gleitrichtung der Oberfläche fast parallel ist. Kristall 12, 20% gedehnt. 28 000 : 1.

Bei Doppelgleitung werden Gleitbänder desto stärker durch das kreuzende Gleitbandsystem verschoben, je früher sie entstanden sind. Der Grund dafür ist, daß die jeweils neu entstehenden Gleitbänder alle Gleitbänder in ihrem Wege kreuzen und verschieben, selber aber keine Verschiebung erleiden. Auch sie erscheinen allerdings durchweg etwas gekrümmt, da ja die Oberfläche von den schon vorhandenen Gleitbändern mit Stufen bedeckt ist, also keineswegs mehr eben ist, wodurch die Schnitte der Gleitebenen mit der Oberfläche — eben die Gleitbänder — gekrümmt erscheinen. Diese Krümmung der Gleitbänder ist aber meistens klein im Vergleich mit den Verschiebungen und Krümmungen, die die geschnittenen Gleitbänder erfahren. Bei Doppelglei-



tung entstehen auf diese Weise Gleitbänder eines Systems mit untereinander verschiedenen Richtungen, indem früh entstandene oft geschnitten und in immer

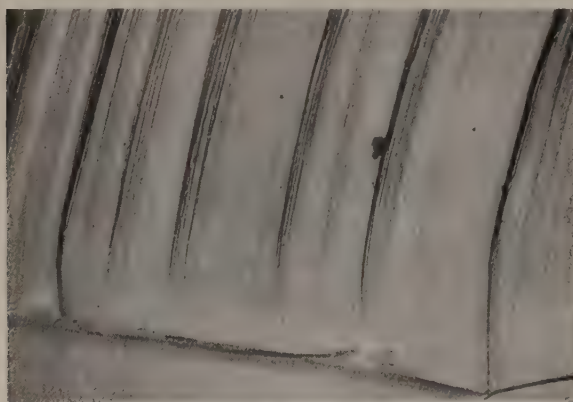


Abb. 20. Gekrümmte Gleitbänder in der Nähe einer Korngrenze. Vielkristall, Korngröße 0,1 mm, 41% gedehnt. 7 700 : 1.

den gleichen Richtungen verschoben werden, während spät entstehende Gleitbänder wenig geschnitten werden und daher etwa die normale kristallographische Richtung des Gleitsystems anzeigen. Abb. 18



Abb. 21. Gekrümmte Gleitbänder. Kristall 11, 16% gedehnt. 1 600 : 1.

zeigt diese Art von scheinbar unkristallographischen Gleitbandsystemen.

Eine weitere Art scheinbar unkristallographischer, gekrümmter Gleitbänder beobachtet man gelegent-

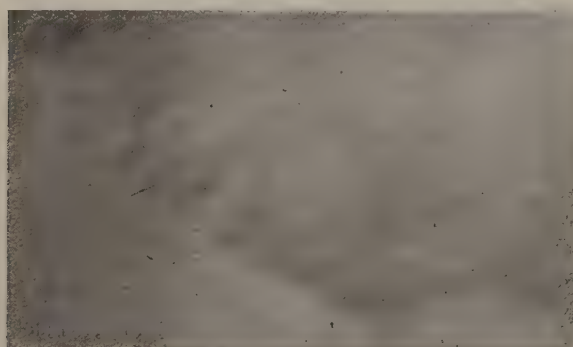


Abb. 22. Ausschnitt aus Abb. 21, der zeigt, daß die unregelmäßigen Bänder, durch Gleiten auf zwei Systemen entstanden sind. 7 100 : 1.

lich bei Doppelgleitung, wenn die Gleitrichtung von einem der beiden Systeme der Oberfläche praktisch parallel ist. In diesem Falle werden die Gleitbänder des einen Systems durch die kreuzenden Gleitbänder des anderen verschoben, ohne daß diese selbst sichtbar sind (Abb. 19).

Es ist bekannt, daß Gleitbandscharen gelegentlich in der Nähe von Korngrenzen gekrümmt erscheinen, und daß diese Krümmung die Folge einer leichten Wölbung der Oberfläche in der Nähe der Korngrenzen ist, wodurch die Spur der Gleitebene mit der Oberfläche gekrümmt ist. Abb. 20 zeigt diese Erscheinung. Es ist offenkundig, daß die Gleitlinien hier streng kristallographischen Charakter haben und ihre Krümmung in der besprochenen Weise entsteht.

Auf Kristall 11, der Gleitbandbündel der von CHEN und MATHEWSON [8] beschriebenen Art aufwies, wurden mit dem Lichtmikroskop eine große

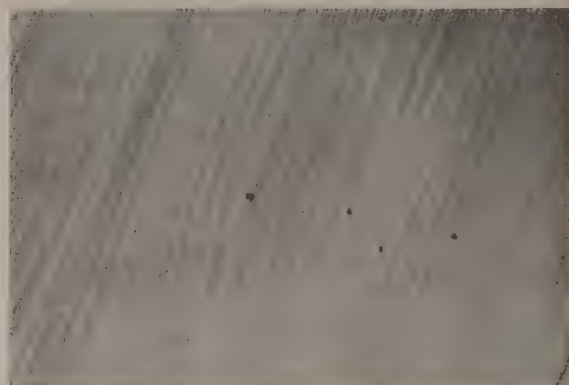


Abb. 23 u. 24. Gleitlinien, die durch starke örtliche Schwankungen der Gesamtabgleitung in den Bändern gekrümmt erscheinen.

Abb. 23: Kristall 14, 18% gedehnt. 14 800 : 1.

Abb. 24: Vielkristall, Korngröße 0,1 mm, 15 100 : 1.

Anzahl von unregelmäßig gekrümmten Gleitbändern beobachtet. Eine elektronenmikroskopische Untersuchung zeigte aber, daß diese Bänder aus sehr kurzen, geraden Gleitlinienstücken bestanden, die den höchstbelasteten Gleitsystemen angehörten. Abb. 21 und 22 zeigen diese Erscheinung.

Von einer weiteren Art scheinbar unkristallographischer Gleitung geben Abb. 23 und 24 Beispiele. Diese gekrümmten Gleitbänder entstehen durch starke örtliche Schwankungen der Gesamtabgleitung innerhalb eines Gleitbandes. Wie man deutlich auf den beiden genannten Abbildungen erkennen beginnt oder vertiefen sich dabei innerhalb kleiner Regionen sehr viele Gleitlinien der Bänder. Dort, wo eine Gleitung stattfindet, vergrößert sich die Kristalloberfläche und dementsprechend müssen an solchen Bereichen mit stark schwankender Abgleitung, Verbeulungen und Wölbungen der Oberfläche entstehen, wodurch die an sich geraden Gleitlinien verbogen erscheinen.



Die hier besprochenen Fälle von gekrümmten Gleitbändern können somit auf geometrische Ursachen zurückgeführt werden, und es braucht zu keiner Erklärung nicht angenommen zu werden, daß durch nichtkristallographische Gleitung entstehen. Gekrümmte Gleitbänder, deren Form nicht durch eine oder mehrere der besprochenen Ursachen erklärt werden können, sind bisher nur in Deformationsbändern, wie später besprochen werden wird, beobachtet worden. Durch die größere Inhomogenität der Verformung in Vielkristallen im Vergleich zu Einkristallen entstehen Gleitbandkrümmungen bei ihnen meistens früher als in Einkristallen.

#### *Wechselwirkung zwischen Gleitbändern verschiedener Gleitsysteme.*

Wie im vorigen Kapitel besprochen und mit einer Photographie belegt worden ist, entstehen bei Doppelgleitung Gleitbandscharen, bei denen die Gleitbänder über größere Strecken hin gesehen, nicht streng parallel sind, sondern mehr oder weniger große Winkel zueinander einschließen. Was für die Doppelgleitung gilt, sollte in verkleinertem Maßstabe für die Lamellen der Gleitbänder gelten; d. h. falls zwei einander kreuzende Gleitbänder gleichzeitig durch das Anlagern weiterer Lamellen wachsen würden (wie in Teil I besprochen), so würden dabei die Lamellen der Bänder in verschiedenem Maße verschoben. Früh entstandene Lamellen würden viel größere Verschiebungen erleiden als spät entstandene, wodurch die Gleitbänder vor und hinter der Kreuzungsstelle verschieden breit würden. Die Erfahrung lehrt dagegen, daß von den diskutierten Überkreuzungen abgesehen, Gleitbänder beiderseits von Kreuzungsstellen die gleiche Breite haben. Daraus muß geschlossen werden, daß Gleitbänder an Kreuzungspunkten nicht gleichzeitig arbeiten können, sondern daß ein Band, welches geschnitten wird, nicht arbeitet, solange auf dem schneidenden eine Gleitung stattfindet.

Das Aussehen der Überkreuzungen beweist weiterhin, daß das schneidende Gleitband sofort aufhört zu arbeiten, sobald das zuerst geschnittene sich wieder zu betätigen beginnt; denn es sind immer alle Lamellen einer Überkreuzung streng parallel, was nicht der Fall wäre, wenn während ihrer Bildung auch auf dem anderen Gleitband eine Gleitung stattgefunden hätte.

Somit ist jedes Gleitband ein starkes Hindernis für das es kreuzende Band. Eine seltene Aufnahme demonstriert diesen Punkt in auffälliger Weise (Abb. 25). Sie zeigt eine Serie von Gleitbändern, die von einem besonders starken Gleitband des gekreuzten Systems aufgehalten werden.

Wie im vorigen Kapitel besprochen worden ist, gehören einander parallele Gleitbänder, die aber auf ein und denselben elektronenmikroskopischen Präparat teils hell, teils dunkel erscheinen, zwei verschiedenen Gleitsystemen an. Auch in solchen Fällen schien eine Tendenz der Gleitbänder der beiden verschiedenen Systeme zu bestehen, einander zu vermeiden (Abb. 26).

#### *Deformationsbänder.*

Da elektronenmikroskopische Abdrücke immer nur Bruchteile von Quadratmillimetern groß sind,

ist eine systematische elektronenmikroskopische Untersuchung von Deformationsbändern wohl kaum möglich. Die Aussichten, daß überhaupt Defor-

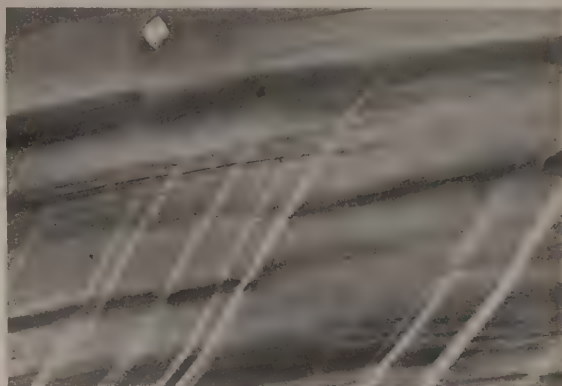


Abb. 25. Gleitbänder werden von einem starken Band des primären Systems aufgehalten. Kristall 14, 38% gedehnt. 3 000 : 1.

mationsbänder auf einem Abdruck erscheinen, sind klein, und noch wesentlich seltener wird ein Deformationsband in seiner ganzen Länge und Breite auf



Abb. 26. Gleitbänder der gleichen Ebene aber mit verschiedenen Gleitrichtungen. Vielkristall, Korngröße 0,5—1 mm, 17% gedehnt. 6 400 : 1.

einem Abdruck erscheinen. Aus diesem Grunde sind die Beobachtungen von Deformationsbändern in der vorliegenden Arbeit nur zufällige, und mögen des-

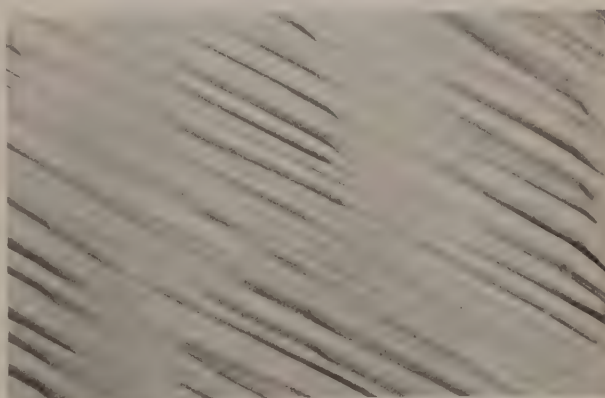


Abb. 27. Deformationsbänder auf einem um 64% gedehnten Einkristall (16). 1 600 : 1.

wegen als Ergänzungen und Fortführung der Untersuchungen anderer Forscher betrachtet werden<sup>1</sup>.

Drei sehr feine, eng beisammen liegende Deformationsbänder auf einem um 64% gedehnten Einkristall zeigt Abb. 27. Auf dieser sowie auf einer Reihe von weiteren elektronenmikroskopischen Auf-

<sup>1</sup> Siehe u. a. CAHN [3] und HONEYCOMBE [9].



nahmen ist aber wohl kaum mehr zu erkennen als auf lichtmikroskopischen Aufnahmen.

Es wurde aber ein einzelnes, ganz besonders interessantes Deformationsband auf einem Vielkristall gefunden. Unglücklicherweise zerriß der Abdruck, bevor die Untersuchung des Bandes ganz abgeschlossen war. Abb. 28 gibt eine Übersichtsaufnahme von diesem Bande. Man erkennt, daß fast alle von links her auf das Deformationsband auftreffenden Gleitbänder hell erscheinen und die von rechts kommenden dunkel. In dem Kapitel über Zug- und Druck-

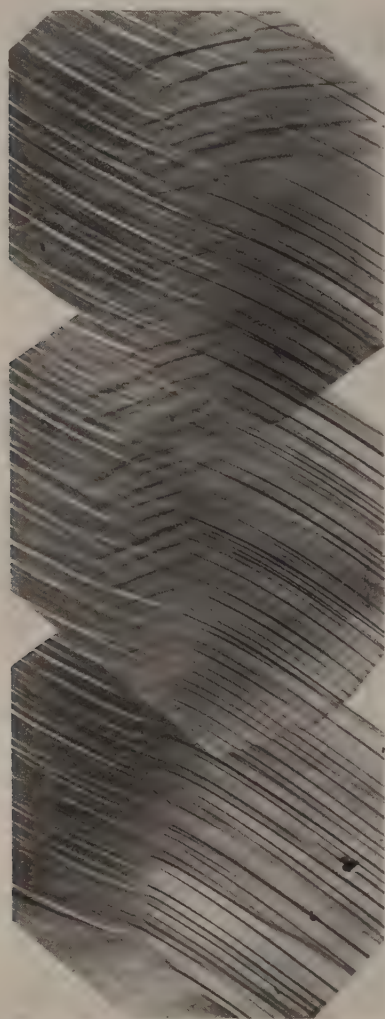


Abb. 28. Deformationsband in einer um 11% gedehnten vielkristallinen Probe (Korngröße 0,5—1 mm), entstanden an der Grenze zwischen Gleitbändern der gleichen Gleitebene aber verschiedenen Gleitrichtungen. 800 : 1.

gleitbänder wurde auseinandergesetzt, daß helle und dunkle Gleitbänder, die nebeneinander in einer Gleitbandschar bestehen, nicht einem einzigen, sondern zwei verschiedenen Gleitbandsystemen angehören, die entweder zwei verschiedene Gleitrichtungen haben, oder falls auch die Gleitrichtung gemeinsam ist, in verschiedenem Sinne arbeiten. Das vorliegende Deformationsband ist also entlang einer Grenze entstanden, an der sich zwei Gleitbandsysteme mit gemeinsamer Gleitebene getroffen haben. Die überwiegende Mehrzahl aller Gleitbänder endet in dem Deformationsband. Ein drittes Gleitbandsystem innerhalb des Bandes ist deutlich zu erkennen.

Besonders interessant ist die in Abb. 29 und 30 vergrößert wiedergegebene Stelle am rechten oberen Rand des Deformationsbandes. Hier finden wir eine Art von Grenze, entlang derer alle Gleitbänder des genannten dritten Gleitsystems einen Knick oder besser eine Unstetigkeit aufweisen. Die Gleitbänder der beiden Hauptsysteme dagegen kreuzen die

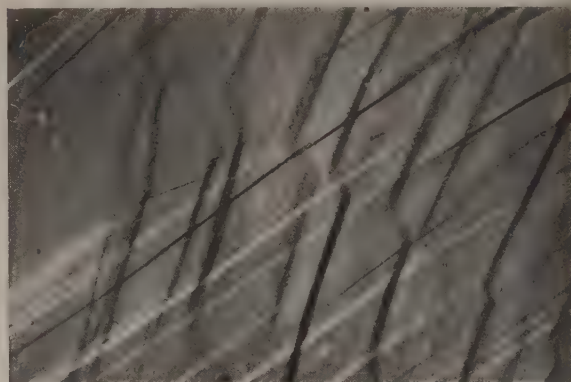


Abb. 29. Rätselfhafte Grenze im oberen Teil des Deformationsbandes der Abb. 28. 2 300 : 1.

Grenze ohne eine wesentliche Störung. Sehr wahrscheinlich ist diese Grenze keine Stufe, denn sie wirft keinen Schatten und erscheint auch nicht dunkel. Allerdings ist zufälligerweise die Aufdampfungsrichtung fast parallel der Grenze, so daß nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob sie eine Stufe darstellt oder nicht.

Da das dritte System zweifellos nach den beiden anderen Systemen entstanden ist, kann entlang



Abb. 30. Ausschnitt aus Abb. 29. 6 400 : 1.

dieser Grenze auch keine der Oberfläche parallele Schiebung stattgefunden haben, denn dann müßten auch die Gleitbänder der beiden ersten Systeme die gleiche Unstetigkeit zeigen wie die des dritten. Möglicherweise sind die Unstetigkeiten in den Bändern des dritten Systems durch Cross Slip entstanden. Allerdings müßte es sich dann um eine sonst nie beobachtete Form des Cross Slip handeln.

Diese sonderbare Grenze im Deformationsband ist also sehr rätselhaft und sie konnte, wie bereits erwähnt, aus äußeren Gründen nicht noch eingehender untersucht werden. Im Verlaufe anderer Untersuchungen wurde jedoch später eine ganze Reihe ähnlicher Grenzen entdeckt, die häufig ebenfalls in Deformationsbändern verliefen, und die vermutlich die gleiche Erscheinung darstellen. Diese Grenzen wurden näher untersucht und folgende Ergebnisse erhalten



Die Grenzen können nur dann deutlich erkannt werden, wenn die Projektion der Bedampfungsrichtung auf die Oberfläche nahezu senkrecht zu ihnen läuft. In dem Falle sind sie die Grenzen zwischen verschiedenen getönten Kristallbereichen, und man kann das Gebiet, das dem bedampfenden Strahl näher liegt, dunkler (Abb. 31) oder heller (Abb. 32) erscheinen als das ferner liegende. Daraus läßt sich schließen, daß die Gebiete links und rechts von den Grenzen schwach gegeneinander geneigt sind, so daß die Grenze selbst die am höchsten oder tiefsten liegende Linie auf der Oberfläche ist. Von 22 beobachteten Grenzen liegen 18 tiefer als die Oberfläche, die übrigen höher.

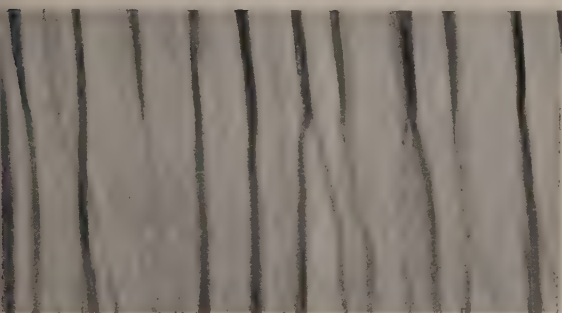
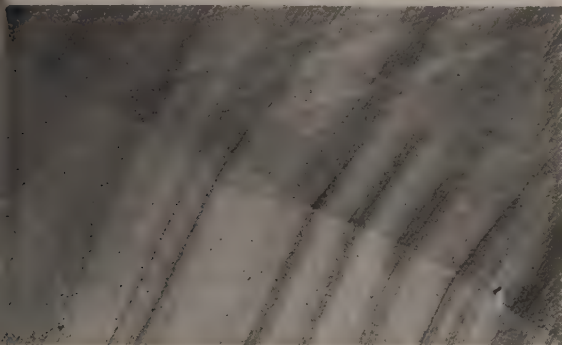


Abb. 31 u. 32. Grenze zwischen zwei Gebieten, deren Oberfläche gegeneinander geneigt ist, erkenntlich an der unterschiedlichen Bedampfung beiderseits der Grenze. Kristall 15, 36% gedehnt.  
Abb. 31: 4 500 : 1.      Abb. 32: 2 500 : 1.

Fast alle Gleitbänder zeigen an der Kreuzungsstelle mit der Grenze einen leichten Knick (Abb. 31), häufig auch enden sie an der Grenze oder dicht daneben (Abb. 33) und viele schließlich scheinen „auszufasern“ (Abb. 32). Eine weitere Unregelmäßigkeit, die an den Grenzen auftritt, ist ein Aufspalten der Gleitbänder wie in Abb. 34 dargestellt, und endlich findet man dicht neben den Grenzen häufig Doppelgleitung, wobei — zumindest in Kristall 15 — das zusätzlich auftretende System nicht das zweithöchste beanspruchte Gleitsystem des Kristalles ist (Abb. 31). Alle diese Erscheinungen sind Anzeichen dafür, daß die besprochenen Grenzen die Grenzen zwischen zwei gegeneinander gedrehten Kristallgebieten sind. Vermutlich sind sie identisch mit den Grenzen, die von GOOD, RACHINGER [10] und anderen Forschern gefunden wurden.

Die Grenzen sind im undeformierten Zustand des Kristalles unsichtbar und werden um so deutlicher, je höher der Kristall gedehnt ist. Auch alle beschriebenen Unregelmäßigkeiten an ihnen nehmen mit zunehmender Deformation zu, bis das bekannte Bild der Deformationsbänder entstanden ist. Die oft fächer-

förmig von den ursprünglichen Gleitbändern ausgehenden Linien (siehe z. B. Abb. 34 u. 35), entsprechen anscheinend keiner Gleitung auf (111)-Ebenen. Da diese Linien sehr oft in Deformationsbändern zu

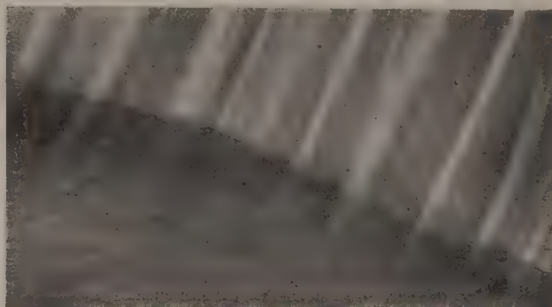


Abb. 33. Grenze der in Abb. 31 u. 32 gezeigten Art, an der mehrere Gleitbänder enden. Kristall 15, 36% gedehnt. 3 600 : 1.

finden sind, und vornehmlich in der Nähe von den besprochenen Grenzen gebildet werden, liegt der Gedanke nahe, daß Deformationsbänder ein starkes Hindernis gegen die Bewegung der Versetzungen

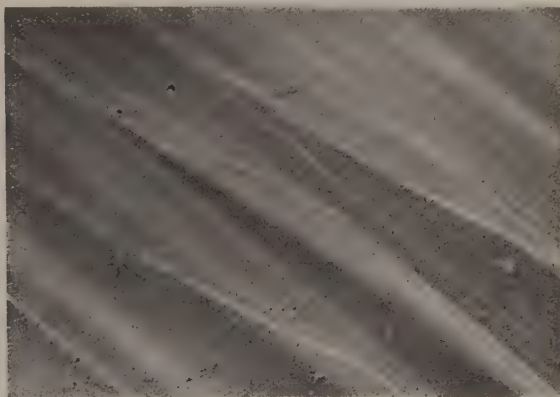


Abb. 34. Verzweigung von Gleitbändern in der Nähe einer Grenze. Kristall 15, 36% gedehnt. 5 200 : 1.

sind, und daß diese Linien Spuren einer durch die aufgestauten Versetzungen erzwungenen Gleitung auf anderen als (111)-Ebenen sind.

In diesem Zusammenhang sei hingewiesen auf einen bereits früher veröffentlichten Gedanken zur

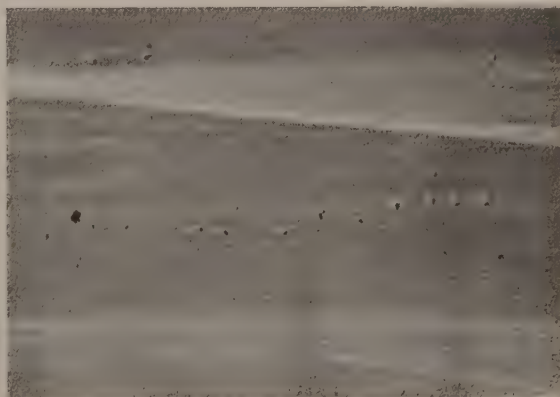


Abb. 35. Ausfächernde Gleitbänder in einem Deformationsband. Kristall 10, 14% gedehnt. 9 500 : 1.

Entstehung der Deformationsbänder [11]. Es wurde dort aus einfachen Prinzipien hergeleitet, daß bei der plastischen Deformation jeder Metalkristall in Regionen aufgebrochen werden würde, die vornehmlich



Versetzungen einer Art enthalten, wie z. B. positive Taylor-Versetzungen eines bestimmten Systems usw. Dann wurde gefolgert, daß an den Grenzen dieser Gebiete Deformationsbänder entstehen würden, und daß diese sich möglichst normal zur Gleitrichtung orientieren würden, da sie ja im wesentlichen nur aus gegeneinander aufgestauten Versetzungen bestünden. Die Deformationsbänder sollten ebenfalls deswegen starke Hindernisse gegen die Bewegung von Versetzungen bilden. Obgleich diese Vorstellung sicher nicht in Einzelheiten korrekt ist und noch ausgebaut werden müßte, so steht sie doch in sehr guter Übereinstimmung mit den geschilderten Ergebnissen. Ganz besonders die Entdeckung des oben beschriebenen auffälligen Deformationsbandes, die beweist, daß Deformationsbänder an der Grenze zwischen zwei verschiedenen Gleitsystemen entstehen können, spricht für eine Erklärung der besprochenen Art.

MOTT [12] hat kürzlich eine ähnliche Theorie vorgeschlagen und sie in einigen Punkten näher ausgebaut. In dieser sehr eleganten Theorie wird aber vorausgesetzt, daß eine gewisse Menge Cross Slip vor der Bildung der Deformationsbänder vorhanden sein muß. Diesem widerspricht die Beobachtung, daß Deformationsbänder auf den meisten Kristallen auftreten, Cross Slip dagegen — wie geschildert — eine seltene Erscheinung ist. Insbesondere zeigten die Kristalle 15 und 16, auf denen eine ganze Anzahl der merkwürdigen Grenzen und viele Deformationsbänder gefunden wurden, keinerlei Cross Slip. Andererseits waren auf Kristall 12, bei dem bereits nach etwa 6% Doppelgleitung einsetzte, in Übereinstimmung mit der Theorie vom MOTT weder Cross Slip-Linien noch Deformationsbänder vorhanden.

### Zusammenfassung.

Neben den in Teil I dieser Arbeit untersuchten Oberflächenstrukturen tritt bei der plastischen Deformation eine Reihe von Störungen und Effekten auf, die im vorstehenden Teil besprochen wurden. Es wird gezeigt, daß bei gedehnten Einkristallen gleichzeitig Zug- und Druckgleitbänder auftreten können. In einer Untersuchung des Cross Slip wurde gefunden, daß die beobachteten Cross Slip-Linien nahezu den (111)-Systemen angehörten. Ferner werden Wechselwirkungen zwischen Gleitbändern verschiedener Systeme und „gekrümmte“ Gleitbänder besprochen. Schließlich wurde auf Deformationsbänder eingegangen und auf eine besondere Art von Grenzen, die eng mit der Entstehung von Deformationsbändern verbunden zu sein scheinen.

Diese Veröffentlichung erfolgt mit Erlaubnis des South African Council for Scientific and Industrial Research.

**Literatur.** [1] MADDIN, R., C. H. MATHEWSON u. W. F. HIBBARD: Trans. AIME **175**, 86 (1948). — J. Metals **1**, 52 (1949). — [2] OGILVIE, G. J. u. W. BOAS: Trans. AIME **175**, 102 (1948). — [3] CAHN, R. W.: J. Inst. Metals **79**, 129 (1951). — [4] KOSTRON, H.: Z. Metallkunde **41**, 370 (1950). — [5] GREENLAND, K. M.: Proc. Roy. Soc. A **163**, 28 (1937). — [6] BARRETT, C. S.: Structure of Metals, Mc Graw Hill Book Co., Inc., S. 292 (1943). — [7] EWING, J. A. u. W. ROSENHAIN: Phil. Trans. **193**, 253 (1900). — [8] CHEN, N. K. u. C. H. MATHEWSON: J. Metals **3**, 653 (1951). — [9] HONEYCOMBE, R. W. K.: J. Inst. Metals **80**, 45 (1951). — [10] RACHINGER, W. A.: J. Inst. Metals **80**, 415 (1952), dort weitere Literaturangaben. — [11] KUHLMANN, D.: Proc. Phys. Soc. A **64**, 14 (1951). — [12] MOTT, N. F.: Proc. Phys. Soc. B **64**, 729 (1951).

Dr. HEINZ WILSDORF, Pretoria, National Physical Laboratory, C.S.I.R. und Dr. DORIS KUHLMANN-WILSDORF, Johannesburg, Department of Physics, University of the Witwatersrand.

## Elektronenmikroskopische Untersuchung der Oberfläche von gedehntem Reinstaluminium III.

Von HEINZ WILSDORF und DORIS KUHLMANN-WILSDORF, Pretoria und Johannesburg.

Mit 11 Textabbildungen.

(Eingegangen am 10. Juli 1952.)

### Verfahren zur Ausmessung von Gleitbändern.

**Allgemeines.** Während bei der Elementarstruktur der wahre Abstand zwischen zwei Elementarlinien als  $d = d_B \cdot \sin \varphi$  berechnet wurde, wobei  $d_B$

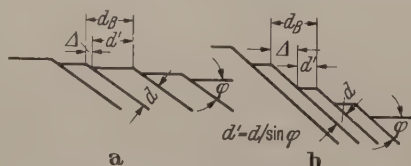


Abb. 1. Schematischer Querschnitt durch a die Elementarstruktur, b ein Gleitband.

die beobachtete Identitätsperiode und  $\varphi$  der Winkel zwischen der Gleitebene und der Oberfläche ist, ist diese Berechnung bei Lamellen in Gleitbändern nicht anwendbar. Abb. 1 macht dieses klar. In Abb. 1a ist ein Querschnitt durch eine Elementarstruktur skizziert. Bei ihr ist im allgemeinen die Dicke der Lamellen wesentlich größer als die Tiefe der Stufen und infolgedessen ist  $\Delta$ , die beobachtete Breite der durch die Abgleitung längs einer Elementarlinie neu

geschaffenen Oberfläche, vernachlässigbar klein gegenüber dem beobachteten Abstand zwischen benachbarten Elementarlinien. Die Identitätsperiode  $d_B$  der Struktur ist also praktisch gleich  $d/\sin \varphi$ . Der Fehler, der durch die Vernachlässigung von  $\Delta$  entsteht, ist immer kleiner als die Meßungenauigkeit.

Wenden wir uns nun Abb. 1b zu, so erkennen wir sofort, daß innerhalb eines Gleitbandes die beobachtete Breite der neu freigelegten Oberfläche,  $\Delta$ , im allgemeinen nicht gegen die Breite der Lamellen auf der Oberfläche,  $d/\sin \varphi$ , vernachlässigt werden kann, weil dort die Abgleitung pro Einzellinie mit der Lamellendicke vergleichbar ist. Die Ausmessung der wahren Lamellendicke innerhalb eines Gleitbandes wird dadurch erschwert.

Bevor im einzelnen einige Meßmethoden besprochen werden, soll zunächst noch erwähnt werden, daß die elektronenmikroskopischen Aufnahmen eine reine Aufsicht geben, und daß durch die große Tiefenschärfe des Elektronenmikroskopes eine Messung in der dritten Dimensional durch meßbare Verschiebung des Fokus nicht möglich ist.



**Meßmethoden bei Einfachgleitung.** Alle unter-  
ten elektronenmikroskopischen Abdrücke waren  
Wolframoxyd unter Winkeln von  $20^\circ$  bis  $30^\circ$   
chattet, so daß die Höhe von Objekten auf den  
rückten aus ihrer Schattenlänge berechnet wer-  
kann. Bei der Beschattung von Gleitbändern  
die drei in Abb. 2 skizzierten Fälle möglich. Im  
ten Falle (Abb. 2a) liegt das ganze Gleitband im  
atten, und es ist zwar möglich, die Niveaudiffe-  
z der Oberfläche zu beiden Seiten des Gleitbandes  
bestimmen, oder mit anderen Worten die Gesamt-  
ne des Gleitbandes, aber es ist im allgemeinen nicht  
möglich, die Breite des Bandes und die Zahl der La-  
llen in ihm zu erkennen.

Im zweiten Fall (Abb. 2b) wirft jede einzelne  
Lamelle einen Schatten auf die nächste Lamelle. Kann  
die Breite dieses Schattens gemessen werden, so  
kann sich die Abgleitung pro Gleitlinie berechnen,  
und aus der Größe der gemessenen Identitätsperiode  
dann die wahre Lamellendicke  $d$  berechnet  
werden. Dabei muß natürlich für diese, wie auch für  
die anderen hier besprochenen Methoden, die kri-  
stallographische Orientierung der Oberfläche sowie  
das Gleitsystems bekannt sein.

Endlich im dritten Fall (Abb. 2c) wird die neu  
freigelegte Oberfläche stärker beschattet als die La-  
mellen (oder umgekehrt) und  $d$  kann direkt gemessen  
werden. Daraus können dann zusammen mit einer  
Messung der Identitätsperiode  $d_B$  die wahre La-  
mellendicke  $d$  und  $s$ , die wahre Abgleitung pro Gleit-  
linie, ermittelt werden.

Die beiden geschilderten Methoden haben aber  
den großen Nachteil, daß die Auflösung der Auf-  
nahmen im allgemeinen nicht ausreicht, um die  
Schattenbreite (Abb. 2b) bzw. die scheinbare Breite  
der neu freigelegten Oberfläche (Abb. 2c) wirklich zu  
messen, vielmehr müssen diese Werte geschätzt  
werden und das Endresultat wird entsprechend un-  
genau.

Ein sehr viel günstigeres Meßverfahren ist das  
folgende: Wenn man von der feinen Lamellierung  
der Gleitbänder absieht, so sind die Oberflächen-  
regionen, die einen anderen Winkel mit dem be-  
schattenden Strahl einschließen als die übrige Ober-  
fläche (Abb. 3). Liegen nun auf der elektronenmikro-  
skopischen Abdruck eine größere Zahl gleich großer  
Teilchen verstreut, die entweder unabsichtlich auf  
der Probe vorhanden sind, oder aber absichtlich auf-  
gebracht wurden, so werfen diese Teilchen Schatten,  
deren Länge von dem Winkel abhängt, den ihre  
Unterlage mit dem Strahl einschließt (Abb. 4). Ein  
Vergleich der Schattenlängen etwa gleich großer  
Teilchen auf der ungestörten Metalloberfläche und  
auf einem Gleitband ermöglicht somit, die Neigung  
des Gleitbandes und daraus die Gesamtabgleitung  
des Bandes zu bestimmen. Wenn außerdem die  
Breite des Bandes und die Zahl der Lamellen in ihm  
gemessen werden können, so lassen sich  $s$  und  $d$  er-  
mitteln.

**Meßmethoden bei Doppelgleitung.** Bei Kristallen  
mit Doppelgleitung kann man sowohl Kreuzungs-  
punkte zwischen Gleitbändern der beiden Systeme  
finden, bei denen beide Bänder Verschiebungen er-  
fahren haben, als auch Kreuzungspunkte, bei denen  
eines der beiden Gleitbänder ungestört ist, da es ent-  
weder ungestört ist, nachdem das andere bereits vollkommen

ausgebildet war. In der Mehrzahl der Fälle ist es  
dabei ein Gleitband des ersten Gleitsystems, das von  
einem Gleitband des zweiten Systems versetzt wird.

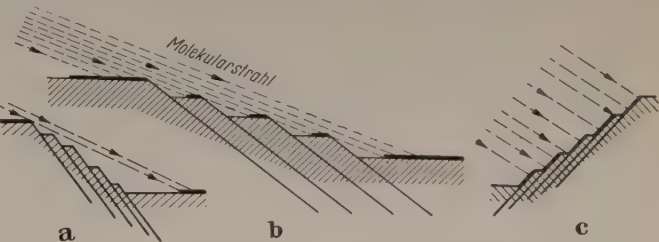


Abb. 2. Schematische Darstellung dreier verschiedener Fälle bei der Beschattung von Gleitbändern.

Nehmen wir nun an, Gleitband 1 war vollkom-  
men ausgebildet und ist dann von Gleitband 2 ge-  
schnitten worden (Abb. 5). In diesem Falle kann Gleit-  
band 1 als Referenzlinie be-  
trachtet werden, deren seit-  
wärtige Verschiebung  $t$  par-  
allel zu Gleitband 2 gleich  
der totalen tangentialen Ab-  
gleitung von Gleitband 2 ist.  
Ist  $\Theta$  der Winkel zwischen  
der Gleitrichtung des zweiten  
Systems und dem Gleitband,  
so ist die Gesamtabgleitung  
von Gleitband 2 gegeben durch  $S = t / \cos \Theta$ . An-  
dererseits kann man aus Abb. 6 entnehmen, daß,



Abb. 3. Skizze zum Verfahren bei dem aus der unterschiedlichen Schattenlänge gleich großer Teilchen die Neigung der Oberfläche innerhalb eines Gleitbandes gegenüber der ungestörten Oberfläche ermittelt wird.



Abb. 4. Beispiel zu dem in Abb. 3 erläuterten Verfahren. Beschatteter Abdruck mit Latex-Kugeln. Kristall 18, 10% gedehnt. 7 000 : 1.

wenn  $B_0$  die beobachtete Breite des Bandes 2 ist,  
und  $N$  die Zahl der Stufen in ihm,  
$$d = (B_0 - t \cdot \tan \Theta \cdot \cos \varphi) \cdot \sin \varphi / N$$
 und  
$$s = t / (N \cdot \cos \Theta).$$

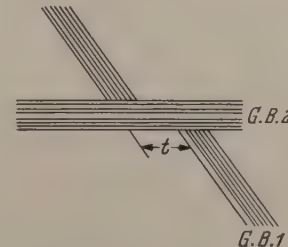


Abb. 5. Schematische Darstellung der Verschiebung, die ein geschnittenes Gleitband erfährt.

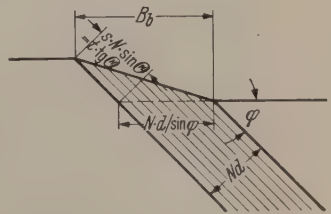


Abb. 6. Die geometrischen Verhältnisse in einem Gleitband.

Wie bereits erwähnt, sind Kreuzungspunkte, bei  
denen ein vollkommen ausgebildetes Gleitband des  
ersten Systems von einem Gleitband des zweiten



Systems geschnitten wird, sehr viel häufiger als der umgekehrte Fall. Glücklicherweise ist es aber möglich, auch die Werte des Gleitbandes 1 aus einem solchen Kreuzungspunkt zu erhalten. Eine genauere Betrachtung von Kreuzungspunkten zeigt nämlich, daß im allgemeinen nicht nur das geschnittene, sondern scheinbar auch das schneidende Gleitband verschoben worden ist, obgleich offenbar das erste Gleitband nicht mehr nach der Entstehung des zweiten gewirkt hat. Abb. 19, Teil I gibt ein typisches Beispiel dafür. Der Grund für diese scheinbare Verschiebung von Gleitband 2 ist, daß Gleitband 1 eine Stufe in der Oberfläche erzeugt hat. Gleitband 2, das ja die Spur von Gleitebenen des zweiten Systems auf der Oberfläche ist, weist daher an dieser Stufe einen Knick auf (Abb. 7).

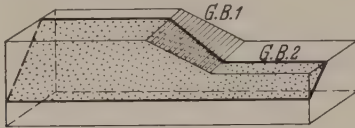


Abb. 7. Zur scheinbaren Verschiebung eines schneidenden Gleitbandes (G.B. 2), hervorgerufen durch die von Gleitband 1 verursachte Oberflächenstufe.

Wenn wir mit  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die Winkel zwischen der Probenoberfläche und der Gleitebene des ersten bzw. zweiten Systems bezeichnen und mit  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  die Winkel zwischen Gleitrichtung und Richtung des Gleitbandes in den beiden Gleitsystemen, so ergibt sich, daß  $n$ , die durch Gleitband 1 auf der Oberfläche erzeugte Niveaudifferenz, einerseits gegeben ist durch

$$n = N_1 \cdot s_1 \cdot \sin \Theta_1 \cdot \sin \varphi_1$$

und andererseits durch

$$n = X \cdot \operatorname{tg} \varphi_2.$$

Dabei ist  $X$  die scheinbare gegenseitige Verschiebung der Teile von Gleitband 2 zu beiden Seiten von Gleitband 1. Die übrigen Symbole haben die gleiche Bedeutung wie vorher und der Index 1 bzw. 2 gibt an, auf welches Gleitband sich die betreffenden Symbole beziehen. Wir erhalten somit

$$s_1 = X \cdot \operatorname{tg} \varphi_2 / (N_1 \cdot \sin \Theta_1 \cdot \sin \varphi_1) \quad \text{und}$$

$$d_1 = (B_{b1} - s_1 \cdot N_1 \cdot \sin \Theta_1 \cdot \cos \varphi_1) \cdot \sin \varphi_1 / N_1.$$

*Eine statistische Methode zur Bestimmung der Scherung in den Gleitbändern bei Einfachgleitung.* Bei den bisher geschilderten Verfahren war es nötig, einzelne Gleitbänder auszumessen, und naturgemäß erfordert eine Untersuchung von zum Beispiel der durchschnittlichen Scherung innerhalb der Gleitbänder eine sehr große Anzahl von Einzelmessungen. Da einerseits die Ausführung der nötigen zahlreichen Einzelmessungen sehr mühsam und zeitraubend ist, und man andererseits nicht sicher ist, ob man bei der Suche nach zur Ausmessung geeigneten Bändern oder Kreuzungspunkten nicht vielleicht eine einseitige Auswahl getroffen hat und die Ergebnisse dadurch gefälscht werden, wurde nach einer Methode gesucht, die diese Schwierigkeiten vermeidet. Das folgende Verfahren wurde dabei gefunden.

Auf einem gedehnten Einkristall hängt der Bruchteil einer betrachteten Oberfläche, der mit Gleitbändern bedeckt ist, erstens von der Orientierung dieser Oberfläche ab und zweitens von der durchschnittlichen Scherdeformation in den Gleitbändern. Eine

relativ einfache Rechnung ergibt für  $\Gamma$ , die durchschnittliche Scherdeformation in den Gleitbändern

$$\frac{1}{\Gamma} = B \frac{(1 + \varepsilon) \cdot \sin \beta \cdot \sin \varphi}{[(1 + \varepsilon)^2 - \sin^2 \lambda_0]^{1/2} - \cos \lambda_0} - \sin \Theta \cdot \sin \varphi \cdot \cos$$

Dabei ist  $B$  der Bruchteil der Oberfläche, der seitlich von oben betrachtet mit Gleitbändern bedeckt erscheint,  $\beta$  ist der Winkel zwischen den Gleitbändern und der Richtung der Achse auf der Oberfläche nach der Dehnung.  $\lambda_0$  ist der Winkel zwischen Gleitrichtung

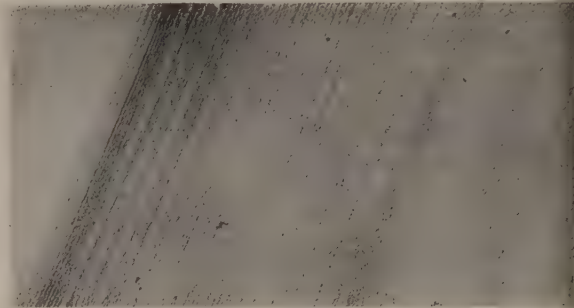


Abb. 8. Gleitband, das kontinuierlich in die Elementarstruktur übergeht. Kristall 14, 18% gedehnt. 14 700:1.

tung und Achse vor der Dehnung und  $\varepsilon$  ist die Dehnung.  $\varphi$  und  $\Theta$  haben die gleiche Bedeutung wie vorher. Falls zusätzlich die durchschnittliche Identitätsperiode der Lamellenstruktur in den Gleitbändern bestimmt werden kann, so ist auch die wahre durchschnittliche Lamellendicke berechenbar sowie die durchschnittliche Abgleitung zwischen benachbarten Lamellen.

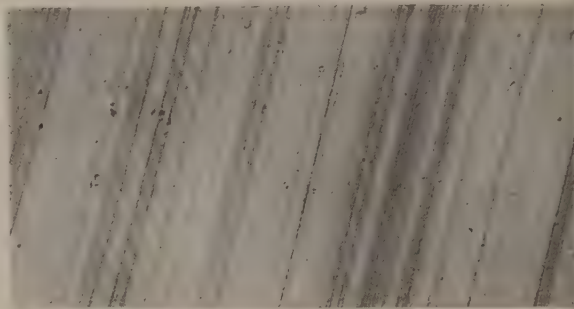


Abb. 9. Gleitbandfeld. Kristall 14, 18% gedehnt. 19 200:1.

*Anwendbarkeit und Genauigkeit der beschriebenen Meßmethoden.* Keines der genannten Verfahren zur Ausmessung von Gleitbändern ist wirklich befriedigend. Die Hauptursache dafür ist, daß die wahre Lamellendicke, die vermutlich interessanteste Größe im Zusammenhang mit Gleitbändern in Aluminium immer indirekt aus der Differenz zwischen der beobachteten Gleitbandbreite und der Breite der durch die Abgleitung neu freigelegten Oberflächenstreifen berechnet werden muß. Da bereits die beiden Größen dieser Differenz ermittelt werden muß, mit einer Unsicherheit von günstigstenfalls 5 bis 10% behaftet sind, ist naturgemäß der durchschnittliche Fehler der Differenz beträchtlich.

Im allgemeinen sind die Verfahren, die bei Doppelgleitung angewendet werden können, genauer als die bei Einfachgleitung benutzbaren. Allerdings gehört eine gewisse Übung dazu, von Fall zu Fall entscheiden zu können, welches Verfahren auf welches der kreuzenden Bänder angewendet werden muß.



Eine prinzipielle Schwierigkeit bei der Ausmessung von Gleitbändern ergibt sich aus der in Teil I erwähnten Tatsache, daß die Gleitbänder oft fast kontinuierlich in die sie umgebende Elementarstruktur übergehen, so daß keine feste Gleitbandbreite angegeben werden kann (s. dazu Abb.8). Weiterhin gibt es an vielen Stellen die ebenfalls in Teil I erwähnten Gleitbandfelder, Gebiete auf denen Gleitengruppen ganz verschiedener Stärke und Breite scheinend statistisch verstreut sind (Abb.9). Endlich ist über die ganze von Gleitbändern freie Oberfläche die Elementarstruktur verteilt. Es liegt also der Natur der Sache, daß alle numerischen Angaben über Gleitbänder, wie z.B. ihre durchschnittliche Breite, die mittlere Lamellendicke, die Abgleitung in ihnen usw. mit einem relativ großen Fehler behaftet sein müssen.

Ergebnisse der Ausmessung von Gleitbändern.

Nach den im vorigen Kapitel beschriebenen Verfahren wurde eine Anzahl von Gleitbändern ausgemessen. In Tabelle 1 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Alle Symbole haben die gleiche Bedeutung wie vorher. In Spalte 10 ist die jeweils benutzte Meßmethode angegeben. *A* bezeichnet

net die erste von den bei Doppelgleitung anwendbaren Methoden und *B* die zweite. *E* ist irgendeines der für Einfachgleitung anwendbaren Verfahren mit Ausnahme der statistischen Methode.

Jede Zeile der Tabelle entspricht einer oder mehreren Messungen mit einer Meßmethode an ein und derselben Metallprobe aber möglicherweise verschiedenen Präparaten. Die Zahl der in je einer Zeile zusammengefaßten Messungen ist in Spalte 11 angegeben. Wenn in einer Spalte zwei übereinanderstehende Zahlen erscheinen, so sind sie der größte und kleinste gefundene Wert in der Meßgruppe. Der daneben stehende Wert rechts von der Klammer ist dann der Mittelwert.

Messungen mit der statistischen Methode wurden nicht in die Tabelle aufgenommen, denn es zeigte sich im Verlaufe der Messungen, daß sich damit immer zu hohe Scherdeformationen *F* innerhalb der Gleitbänder, beziehungsweise zu kleine Lamellendicken *d* ergaben. Gelegentlich wurden sogar negative Werte für die durchschnittliche Lamellendicke gefunden. Die Ursache ist zweifellos, daß ein Teil der Deformation von der Elementarstruktur übernommen wird, so daß eigentlich in die Gleichungen ein korrigierter Wert der Dehnung  $\epsilon$  eingeführt wer-

Tabelle 1.

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$\epsilon$	$\gamma$	$\tau$	Gleitsystem	$\varphi$	$\theta$	$\alpha$	$\lambda$	Meßmethode	Zahl der Messungen	<i>N</i> Zahl der Stufen pro Gleitband	$d_B$ Beobachtete mittlere Identitätsperiode in Å	$d$ Wahre mittlere Lamellenbreite in Å	$d \cdot \tau$ in Å · kg/mm <sup>2</sup>	$\epsilon$ Wahre mittlere Abgleitung in Å	$F$ Scherung im Gleitband
4	0,11	0,8	1	49	51	26	36	<i>E</i>	3	21 31 } 26	430	240 340 } 280	230	70 120 } 100	0,25 0,49 } 0,36
16	0,43	1,15	1	44	52	26	32	<i>E</i>	4	29 46 } 37	310	120 190 } 150	170	110 270 } 170	0,67 2,3 } 1,2
9	0,21	1,0	1	64	12	31	31	<i>A</i>	2	8 10 } 9	470	310 500 } 410	410	120 310 } 220	1,0 2,4 } 1,7
9	0,21	1,0	2	84	1	30	30	<i>A</i>	1	8	330	330	330	500	1,5
20	0,45	1,1	2	84	1	30	30	<i>A</i>	2	10 10 } 10	490	470 490 } 480	530	540 1200 } 870	1,2 2,4 } 1,8
3	0,07	0,6	1	30	84	32	33	<i>E</i>	3	4 9 } 6	420	60 160 } 120	70	120 150 } 140	0,9 2,4 } 1,4
18	0,41	0,1	1	27	81	27	30	<i>E</i>	3	22 41 } 30	320	50 100 } 70	70	150 220 } 200	1,8 4,3 } 3,3
18	0,41	1,0	1	27	81	27	30	<i>A</i>	3	31 31 } 31	420	30 50 } 45	45	320 390 } 350	7,1 11,5 } 8,6
38	0,84	1,3	2	50	37	30	31	<i>A</i>	6	12 28 } 21	370	110 270 } 170	220	330 630 } 440	1,6 5,2 } 3,2
38	0,84	1,3	1	27	81	27	30	<i>B</i>	14	11 95 } 46	450	40 120 } 70	90	150 580 } 340	2,5 10,6 } 5,3
16	0,32	1,0	1	46	24	33	36	<i>E</i>	3	7 18 } 14	290	150 160 } 150	150	270 270 } 270	1,7 1,8 } 1,8
36	0,67	1,2	1	47	24	30	33	<i>E</i>	3	10 22 } 16	230	110 150 } 130	150	330 340 } 340	2,2 3,0 } 2,7
36	0,67	1,2	1	47	24	30	33	<i>A</i>	1	6	320	180	210	240	1,3
10	0,22	0,8	1	42	53	33	35	<i>B</i>	4	21 28 } 25	330	110 150 } 130	110	190 250 } 210	1,3 1,8 } 1,6
22	0,47	1,0	2	59	20	35	36	<i>A</i>	2	11 15 } 13	480	250 360 } 300	300	450 920 } 680	1,4 3,7 } 2,1
22	0,47	1,0	1	38	54	30	30	<i>B</i>	3	20 24 } 22	470	80 170 } 120	120	210 670 } 440	1,2 8,4 } 4,8
28	0,58	1,2	1	44	36	33	33	<i>A</i>	3	22 34 } 27	340	100 140 } 120	140	350 450 } 410	3,2 4,5 } 3,6
28	0,58	1,2	1	44	36	33	33	<i>B</i>	3	28 34 } 31	340	80 150 } 130	150	240 570 } 360	1,6 7,1 } 3,5



den müßte. Andererseits könnte, wenn die Lamellendicke als bekannt vorausgesetzt wird, mit dieser Methode die von der Elementarstruktur hervorgerufene Dehnung berechnet werden. Da aber das Verfahren recht empfindlich gegen auch geringe Fehler in den Winkeln  $\varphi$ ,  $\lambda_0$ ,  $\beta$  und  $\Theta$  ist, wurde darauf verzichtet. Somit ist endgültig diese Methode nicht benutzt worden.

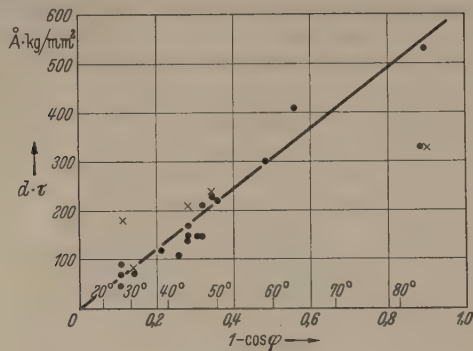


Abb. 10. Zur Winkelabhängigkeit der Lamellendicke in Gleitbändern.

Die in Spalte 16 angegebenen Ableitungen pro Einzellinie sind in befriedigender Übereinstimmung mit dem mittleren Wert von rund 300 Å, der im ersten Teil dieser Arbeit aus der Auszählung von Gleitbändern abgeleitet wurde. Diese beiden ganz verschiedenen Verfahren, nämlich die direkte Ausmessung von einzelnen Gleitbändern und die Zählung und Gruppierung der Gleitbänder in verschiedene

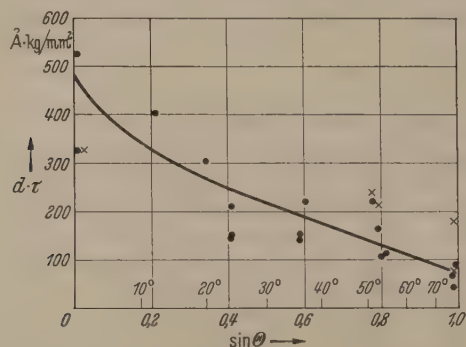


Abb. 11. Zur Winkelabhängigkeit der Lamellendicke in Gleitbändern.

Stärken über größere Probenbereiche hinweg, ergeben also ein erfreulich ähnliches Resultat. Allerdings geben die direkten Meßwerte den Eindruck einer starken Zunahme der Ableitung pro Einzellinie mit steigender Spannung, während die statistische Methode eine nur geringe Abhängigkeit ergab. Es mag sein, daß dies eine Folge davon ist, daß für die direkte Messung besonders klare und breite Gleitbänder ausgewählt wurden. Weiterhin nimmt möglicherweise der von der Elementarstruktur übernommene Anteil der plastischen Deformation nur unwesentlich mit steigender Spannung zu. Dadurch würde das Ergebnis der statistischen Methode (Teil I, Tabelle 2, Spalte 8) dahingehend geändert, daß die mittlere Stufentiefe für die schwächste Dehnung ungefähr 200 Å wird, während sie für die stärkste Dehnung nahezu 400 Å bleibt. In jedem Falle stützt dieser Befund die im ersten Teil der Arbeit geäußerte Ansicht, daß ein Tiefenwachstum der Gleitbänder mit steigender Spannung stattfindet.

Da bei der Elementarstruktur eine Abnahme der mittleren Linienabstände mit zunehmender Dehnung gefunden worden war, wurde für die Feinstrukturlinien der Gleitbänder der gleiche Effekt erwartet. Die in Spalte 14 und 15 der Tabelle aufgeführten Meßwerte lassen aber eine solche Abhängigkeit nicht mit Sicherheit erkennen. Die Werte streuen viel zu sehr, um eine bindende Entscheidung, ob der Effekt vorhanden ist oder nicht, zu erlauben.

Das wesentlichste Ergebnis der vorliegenden Messungen ist jedoch, daß eine Abhängigkeit zwischen der Orientierung der Oberfläche und der Breite der Lamellen in den Gleitbändern zu bestehen scheint. In Abb. 10 und 11 sind die Mittelwerte des Produkts aus der Lamellendicke und der Schubspannung einmal gegen  $(1 - \cos \varphi)$  und einmal gegen  $\sin \Theta$  aufgetragen. Diese beiden Darstellungen zeigen eine deutliche Winkelabhängigkeit des Wertes  $d_0 \cdot \tau$ . Unglücklicherweise läßt sich noch nicht entscheiden, ob die mittlere Lamellendicke vom Winkel  $\varphi$  oder vom Winkel  $\Theta$  abhängt. Der Grund dafür ist, daß im allgemeinen große Werte von  $\varphi$ , d. h. große Winkel zwischen der Gleitebene und der Oberfläche, in der Nähe der kleinen Achse der Gleitellipse auftreten, während die Winkel  $\Theta$ , d. h. die Winkel zwischen der Gleitrichtung und der Oberfläche, klein sind, und daß umgekehrt nahe der großen Achse der Gleitellipse der Winkel zwischen der Oberfläche und der Gleitebene im allgemeinen klein ist, aber dort die Gleitrichtung unter einem großen Winkel auf die Oberfläche auftrifft. So treten im allgemeinen große  $\Theta$  zusammen mit kleinen  $\varphi$  auf und umgekehrt. Die Meßergebnisse scheinen aber etwas mehr für eine Abhängigkeit von  $d_0 \cdot \tau$  als von  $\Theta$  zu sprechen.

Als Kreuze sind in Abb. 10 und 11 alle  $d_0 \cdot \tau$ -Werte aus Tabelle 1, Teil I, über die Elementarstruktur aufgetragen, zu denen die Werte von  $\varphi$  und  $\Theta$  bekannt sind. Leider sind das nur 5 Werte, diese aber passen innerhalb der ziemlich weiten Fehlergrenzen in das Schema der Meßpunkte hinein. Die entsprechenden Werte sind in der Tabelle über die Elementarstruktur mit einem Stern versehen worden. Zu der Zeit als diese Tabelle aufgestellt wurde, wurden nahezu konstante Werte von  $d_0 \cdot \tau$  erwartet, und der Gedanke, daß eine Winkelabhängigkeit irgendwelcher Art bestehen könnte, war nicht in Betracht gezogen worden. Bemerkenswert ist nun, daß gerade zu den drei Werten, die sich in völliger Übereinstimmung mit den Werten für  $d_0 \cdot \tau$  (Tabelle 1) befinden, der am weitesten vom Mittelwert für  $d_0 \cdot \tau$  abweichende der ganzen Elementarstrukturtafel gehört. Dadurch wird die erhebliche Streuung der Werte für  $d_0 \cdot \tau$  der Elementarstruktur zum Teil erklärt.

Sollte man aus diesen Messungen schließen dürfen, daß sowohl für die Lamellendicke der Gleitbänder als auch für die kleinsten Linienabstände der Elementarstruktur eine Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung besteht, und daß weiterhin die kleinsten Linienabstände in der Elementarstruktur gleich oder nahezu gleich der mittleren Lamellendicke in den Gleitbändern ist, so wäre das ein weiterer Beweis für den engen Zusammenhang zwischen Elementarstruktur und Gleitbändern.

Es soll noch bemerkt werden, daß die gefundene Winkelabhängigkeit nicht durch irgendeinen Mechanismus erklärt werden kann, der bewirkt, daß



Im Falle ein gleicher Linienabstand auf der Oberfläche gefunden wird, unabhängig von der Orientierung der Oberfläche, wie z.B. dadurch, daß die Oxydhaut auf der Oberfläche die Tendenz hat, in gewissen Abständen zu reißen. In diesem Falle müßte nämlich  $d$  proportional zu  $\sin \varphi$  sein, was ganz deutlich nicht erfüllt ist, wie man sich leicht erzeugen kann.

#### *Zusammenstellung der Ergebnisse (Teil I—III).*

Bei der Dehnung von Aluminium entsteht zunächst eine schwache Elementarstruktur und erst dann werden die ersten Gleitbänder in Form von einzelnen Linien gebildet. Mit wachsender Deformation nimmt einerseits die Zahl der Gleitbänder und der Elementarlinien zu und andererseits lagern sich laufend an die schon bestehenden Gleitbänder neue Gleitlinien an. Der mittlere Abstand der Einzellinien in den Gleitbändern ist dem mittleren Abstand der Linien in der Elementarstruktur ähnlich. Eine obere Grenze für die Zahl der Stufen in einem Gleitband besteht anscheinend nicht. Die Einzellinien in den Gleitbändern sind im allgemeinen regelmäßiger geordnet als die Linien in der Elementarstruktur. Die Abgleitungen auf den einzelnen Linien variieren in den kleinsten Werten in der Elementarstruktur bis zu 1000 Å oder mehr auf jeder Metallprobe, so daß es sicher keine ausgezeichnete Abgleitung längs einer Linie gibt.

Zunächst sind die Gleitlinien gerade, werden dann aber mit zunehmender Verformung wellig und sind untereinander oft nicht mehr gut parallel. Dies wird hervorgerufen durch die Entwicklung von Deformationsbändern, durch örtlich variierende, ungleichmäßige Gleitung und durch Doppelgleitung.

Cross Slip auf gedehntem Reinstaluminium ist relativ selten und tritt anscheinend erst bei mehreren Prozent Dehnung auf. Die Cross Slip-Bänder schließen ganz überwiegend stumpfe Winkel mit den Gleitbändern ein.

Die Versuchsergebnisse über Deformationsbänder deuten darauf hin, daß sie dort entstehen, wo sich die Grenzen einer besonderen und noch nicht völlig verstandenen Art innerhalb der Kristalle befinden, die einerseits vermutlich erst im Verlaufe der Verformung entstehen. Die Bildung der Deformationsbänder steht allem Anschein nach nicht im Zusammenhang mit Cross Slip. In einem Falle ist ein Deformationsband an der Grenze zwischen den Wirkungsbereichen zweier Gleitsysteme gefunden worden.

Zwischen Einkristallen und Vielkristallen bestehen die folgenden Unterschiede: Die Gleitbänder sowie die Linien der Elementarstruktur sind im allgemeinen länger in Einkristallen als in Vielkristallen. Die Elementarstruktur in Vielkristallen scheint meistens aus flacheren Stufen zu bestehen als in Einkristallen, was aber wohl eine direkte Folge der verschiedenen durchschnittlichen Länge der Stufen in den beiden Fällen ist. Durch die gegenseitige Behinderung der Kristallite in Vielkristallen setzen Mehrfachgleitungen wesentlich früher ein als in Einkristallen, und dadurch entstehen oft früh Gleitbandkrümmungen.

Alle diese Ergebnisse sind im Einklang oder zumindest nicht im Widerspruch mit der folgenden, bereits in ausführlicher Form veröffentlichten Idee

zur Entstehung der Gleitbänder [1]: Es wird angenommen, daß zufälligerweise oder aus bisher unbekannten Gründen einzelne Elementarlinien besonders stark werden, und daß sich entsprechend in ihnen besonders viele Versetzungen befinden. Diese Versetzungen können zunächst solche in nahe benachbarten Gleitebenen, die zu anderen, schwächeren Elementarlinien gehören, nicht passieren und werden von ihnen aufgehalten. Ist nun die Zahl der Versetzungen in den besonders starken Elementarlinien groß genug, so werden andere in den benachbarten Gleitebenen, die zu schwachen Elementarlinien gehören, von ihnen zu den Quellen zurückgetrieben und verschwinden. Somit entsteht beiderseits jeder „starken“ Elementarlinie eine schmale Zone, in der sich keine Versetzungen mehr befinden. Innerhalb oder nahe der Grenzen dieser Zonen und vermutlich nahe an der Quelle der jeweils ersten „starken“ Elementarlinie werden nun andere Elementarlinien zu wachsen beginnen und stark werden, da ja von den ersten starken Linien viele Versetzungen vernichtet worden sind, die ihr Wachstum normalerweise behindern würden. Diese neuen sich anlagernden Linien schaffen nun ihrerseits eine von Versetzungen freie Zone und machen den Weg frei für weitere Linien und so fort.

Wie an der gleichen Stelle diskutiert, sind in der Literatur eine ganze Reihe von Versuchsergebnissen zu finden, die dafür sprechen, daß Versetzungen besonders leicht an Kristalloberflächen gebildet werden, und es wurde daraus geschlossen, daß möglicherweise die Elementarstruktur auf eine Oberflächenschicht beschränkt ist und die Gleitbänder von der Oberfläche aus wachsen. In diesem Zusammenhang ist die gefundene Winkelabhängigkeit des mittleren Abstandes zwischen den Gleitlinien in den Gleitbändern und gegebenenfalls die der Elementarlinien von hervorragender Bedeutung. Eine solche Winkelabhängigkeit wäre vollkommen unverständlich, wenn die Gleitung mit gleicher Wahrscheinlichkeit im ganzen Querschnitt des Metalles begänne, denn die Abstände zwischen benachbarten Linien könnten dann nicht von der ganz willkürlichen Orientierung der Oberfläche abhängen, sondern müßten durch irgendeinen Prozeß im Inneren des Metalles bedingt sein. Sollte auch weiterhin bestätigt werden, was wir nicht bezweifeln, daß die Lamellendicken von der Oberflächenorientierung abhängen, so folgt daraus zwingend, daß die Bildung der Elementarstruktur und der Gleitbänder, zumindest unter den in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen, von der Oberfläche her erfolgt, und zwar ganz unabhängig davon, ob endgültig der Winkel  $\varphi$  als entscheidend erkannt werden wird, oder der Winkel  $\theta$  oder eventuell eine Kombination der beiden Winkel.

Jetzt wird auch das sonderbare Verhalten der Cross Slip-Linien verständlich: Wie in Teil II dieser Arbeit geschildert, liegen die Cross Slip-Linien im allgemeinen so, daß sie unter stumpfen Winkeln in die Gleitbänder einmünden. In dem besonderen Fall, daß der Winkel zwischen Cross Slip-Ebene und Gleitebene auf der Oberfläche nahezu  $90^\circ$  betrug, wurde dagegen keine Richtung des Cross Slip bevorzugt, obgleich im Inneren des Metalles, unabhängig von der Orientierung der Oberfläche, den beiden Richtungen verschiedene Verhältnisse entsprechen. Der von uns beobachtete Cross Slip verhält sich also



ganz deutlich in dem Sinne, daß bei seiner Einleitung nur die Verhältnisse an der Oberfläche, nicht aber die im Inneren des Metalles eine Rolle spielen, er also an der Oberfläche entsteht.

Es gibt mehrere mögliche Deutungen der Winkelabhängigkeit der Lamellendicke, auch wenn man an dem vorher geschilderten Gedanken über die Entstehung der Elementarstruktur und der Gleitbänder aus ihr festhalten will. Falls der Winkel  $\theta$  entscheidend sein sollte, wäre zu bedenken, daß je nach dem Wert von  $\theta$  die von der Oberfläche her in das Metall eindringenden Versetzungen eine überwiegende TAYLOR-Komponente haben oder der Schraubentyp vorherrscht, und daß diese verschiedenen Versetzungsarten sich nicht völlig gleich verhalten. Sollte andererseits die mittlere Lamellendicke vom Winkel  $\varphi$  abhängen, so müßten in erster Linie die Kräfte betrachtet werden, die eine Versetzung erfährt, deren Gleitebene unter einem Winkel ungleich  $90^\circ$  auf eine freie Oberfläche trifft. Zweitens müßten die Bedingungen untersucht werden, unter denen die Bildung einer Versetzung auf einer schräg zur Oberfläche geneigten Gleitebene erfolgt, zum Unterschied zu der auf einer zur Oberfläche senkrecht verlaufenden. Obgleich die Meßpunkte wohl mehr zugunsten einer Abhängigkeit von  $\varphi$  sprechen, scheint theoretisch zu-

nächst eine Abhängigkeit von  $\theta$  wahrscheinlicher zu sein.

#### Zusammenfassung.

Meßverfahren zur Bestimmung von Dicke und mittlerer Abgleitung der Lamellen in Gleitbändern werden besprochen. Die mittlere Abgleitung pro Gleitlamelle wurde in allen Fällen zu weniger als  $1200 \text{ \AA}$  bestimmt. Eine Abhängigkeit der mittleren Lamellendicke von dem Winkel zwischen der Gleitlamelle und der Oberfläche oder dem Winkel zwischen der Gleitrichtung und der Richtung der Gleitlinien wurde entdeckt. Die Ergebnisse aller drei Teile der Arbeit werden abschließend zusammengefaßt.

Herrn R. J. KEDDY möchten wir für die unermüdete Hilfe bei der Herstellung der Proben aufrichtig danken. Der British Aluminium Co. gebührt unser Dank für die großzügige Überlassung von Reinstaluminium. Diese Veröffentlichung erfolgt mit Erlaubnis des South African Council for Scientific and Industrial Research.

**Literatur.** [1] KUHLMANN-WILSDORF, D., J. H. van der MERWE u. H. WILSDORF: Phil. Mag. **43**, 632 (1952).

Dr. HEINZ WILSDORF, Pretoria, National Physics Laboratory, C.S.I.R. und Dr. DORIS KUHLMANN-WILSDORF, Johannesburg, Department of Physics, University of the Witwatersrand.

## Eine strenge Formulierung des Problems der Beugung an Schlitzblenden in Rohren mit rechteckigem Querschnitt.

Von ROLF MÜLLER, München.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 7. Juli 1952.)

### I.

Die folgende Untersuchung handelt von den möglichen elektromagnetischen Feldzuständen in einem unendlich langen rechteckigem Rohr idealer Leitfähigkeit, in dem in einer Querschnittsfläche eine Schlitzblende angebracht ist. Diese Feldzustände ergeben sich aus den Lösungen eines Randwertproblems der Wellengleichung, das in einer früheren Arbeit [1] für Rohre beliebigen Querschnitts und beliebiger Blendenform auf ein ebenes Problem zurückgeführt wurde. Da wir von dieser Formulierung des Problems ausgehen werden, sollen in dem ersten einleitenden Abschnitt die Ergebnisse dieser Arbeit, soweit wir davon Gebrauch machen, kurz zusammengefaßt werden.

Das elektromagnetische Feld in einem Hohlleiter läßt sich durch zwei skalare „Potentiale“  $e$  und  $h$  in folgender Weise ausdrücken:

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{\epsilon \epsilon_0} \mathfrak{E} &= \text{grad } \frac{\partial}{\partial z} e + k [\text{grad } h \cdot \mathfrak{z}] - \mathfrak{z} \text{ div grad } e \\ i \sqrt{\mu \mu_0} \mathfrak{H} &= \text{grad } \frac{\partial}{\partial z} h + k [\text{grad } e \cdot \mathfrak{z}] \\ &\quad - \mathfrak{z} \text{ div grad } e. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$\epsilon$  und  $\mu$  sind die Materialkonstanten im Hohlleiter,  $k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon \mu}$  die Wellenzahl,  $z$  die Koordinate in Richtung der Rohrachse,  $\mathfrak{z}$  der Einheitsvektor in  $z$ -Richtung und  $i$  die imaginäre Einheit. Das Potential  $e$

gibt, die Wellen vom elektrischen Typus, das Potential  $h$  die Wellen vom magnetischen Typus. Wir werden uns im folgenden nur mit diesen Potentialen zu beschäftigen haben.

In der Querschnittsebene  $z = 0$  des Rohres ist eine Blende angebracht, die unendlich dünn und ideal leitend sei. Wir bezeichnen die gesamte Rohrquerschnittsfläche mit  $F$  den Blenden-schirm mit  $F_1$ , die Blendenöffnung mit  $F_2$ , und den Rand der Rohrquerschnittsfläche mit  $\Gamma$  (s. Abb. 1). Die Potentiale  $e$  und  $h$  denken wir uns zusammengesetzt aus den Potentialen  $\vec{e}$  und  $\vec{h}$  einfallender Wellen und den Potentialen  $\overleftarrow{e}$  und  $\overleftarrow{h}$  der symmetrisch von der Blendenfläche ausgehenden Beugungswellen. Diese Potentiale genügen alle der Wellengleichung und lassen sich in der Form

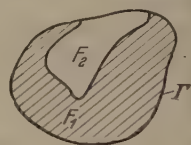


Abb. 1. Blende in einem Rohr beliebigen Querschnitts.  $F_1$  ist der Blenden-schirm,  $F_2$  die Blendenöffnung und  $\Gamma$  der Rand der Rohrquerschnittsfläche.

$$\left. \begin{aligned} \vec{e} &= \sum_{\nu} A_{\nu} \varphi_{\nu} e^{i \gamma_{\nu}^{(e)} z} & -\infty < z < +\infty \\ \vec{h} &= \sum_{\nu} B_{\nu} \psi_{\nu} e^{i \gamma_{\nu}^{(h)} z} & -\infty < z < +\infty \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(Fortsetzung der Gl. 2 auf Seite 425)



(Fortsetzung der Gl. (2) von Seite 424)

$$\vec{e} = \left\{ \begin{aligned} \sum_{\nu=1}^{\infty} a_{\nu} e^{i\gamma_{\nu}^{(e)} z} \varphi_{\nu} & \quad \text{für } 0 < z < \infty \\ - \sum_{\nu=1}^{\infty} a_{\nu} e^{-i\gamma_{\nu}^{(e)} z} \varphi_{\nu} & \quad \text{für } -\infty < z < 0 \end{aligned} \right. \quad (2)$$
$$\vec{h} = \left\{ \begin{aligned} \sum_{\nu=1}^{\infty} b_{\nu} e^{i\gamma_{\nu}^{(h)} z} \psi_{\nu} & \quad \text{für } 0 < z < \infty \\ \sum_{\nu=1}^{\infty} b_{\nu} e^{-i\gamma_{\nu}^{(h)} z} \psi_{\nu} & \quad \text{für } -\infty < z < 0. \end{aligned} \right.$$

reiben.  
Die Funktionen  $\varphi_{\nu}$  bzw.  $\psi_{\nu}$  sind die Eigenlösungen  
Randwertprobleme

$$\left. \begin{aligned} \Delta \varphi + \kappa^2 \varphi &= 0 && \text{in } F \\ \varphi &= 0 && \text{auf } \Gamma \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta \psi + \kappa^2 \psi &= 0 && \text{in } F \\ \frac{\partial \psi}{\partial u} &= 0 && \text{auf } \Gamma \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

l bilden je ein vollständiges Funktionensystem.  
Ausbreitungskonstanten  $\gamma_{\nu}^{(e)}$  bzw.  $\gamma_{\nu}^{(h)}$  ergeben sich  
den zu  $\varphi_{\nu}$  bzw.  $\psi_{\nu}$  gehörigen Eigenwerten  $\kappa_{\nu}^{(e)}$  bzw.  
zu:

$$\gamma_{\nu}^{(e)} = \left\{ \begin{aligned} \sqrt{k^2 - (\kappa_{\nu}^{(e)})^2} & \quad \text{für } \kappa_{\nu}^{(e)} < k \\ i \sqrt{(\kappa_{\nu}^{(e)})^2 - k^2} & \quad \text{für } \kappa_{\nu}^{(e)} > k \end{aligned} \right. \quad (5a)$$

$$\gamma_{\nu}^{(h)} = \left\{ \begin{aligned} \sqrt{k^2 - (\kappa_{\nu}^{(h)})^2} & \quad \text{für } \kappa_{\nu}^{(h)} < k \\ i \sqrt{(\kappa_{\nu}^{(h)})^2 - k^2} & \quad \text{für } \kappa_{\nu}^{(h)} > k \end{aligned} \right. \quad (5b)$$

Konstanten  $A_{\nu}$ ,  $B_{\nu}$  sind die als bekannt zu  
rachenden Amplituden der einfallenden Wellen,  
und  $b_{\nu}$  sind konstante Entwicklungskoeffizienten.  
d sie bekannt, so ist durch die Gl.n. (2) das  
ugungsfeld im ganzen Rohr gegeben. Wir brau-  
n zur Bestimmung dieser Entwicklungskoeffi-  
nten nur die Grenzwerte der Potentiale  $\vec{e}$  und  
und ihrer Ableitungen nach  $z$  für  $z \rightarrow +0$  betrach-  
t. Diese Grenzwerte bezeichnen wir mit  $e$ ,  $h$  und  
 $e'$ . Wir erhalten so vier nur von den Querschnitts-  
rdinaten abhängige Funktionen, die den folgenden  
s Bedingungen genügen müssen:  
 $e$ ,  $h$  sind in dem abgeschlossenen Bereich ( $F$ ) stetig  
besitzen stetige Ableitungen erster Ordnung.  
 $e'$ ,  $h'$  sind in ( $F$ ) stetig.  
 $e$ ,  $e'$  verschwinden auf dem Rande  $\Gamma$  von  $F$ .  
 $h$ ,  $h'$  besitzen am Rande  $\Gamma$  von  $F$  verschwindende  
ormalableitungen.

Auf den durch den Blendschirm bzw. der Blen-  
öffnung gegebenen Teilbereichen  $F_1$  und  $F_2$  von  
st:

$$\left. \begin{aligned} e' + \bar{e}' &= u_1 \\ -k(h + \bar{h}) &= v_1 \end{aligned} \right\} \quad \text{auf } F_1$$
$$\left. \begin{aligned} k e &= u_2 \\ h' &= v_2 \end{aligned} \right\} \quad \text{auf } F_2,$$

bei zwischen den Real- und Imaginärteilen der

Funktionen  $u_{1,2}$ ,  $v_{1,2}$  die Beziehungen bestehen:

$$\left. \begin{aligned} Re(u_1) + i Re(v_1) &= f_1(\zeta) \\ Im(u_1) + i Im(v_1) &= f_2(\zeta) \\ Re(u_2) + i Re(v_2) &= f_3(\zeta) \\ Im(u_2) + i Im(v_2) &= f_4(\zeta). \end{aligned} \right\}$$

Die Funktionen  $f_1$  bis  $f_4$  sind analytische Funk-  
tionen der komplexen Veränderlichen  $\zeta = x + i y$   
( $x$ ,  $y$  sind kartesische Koordinaten der Querschnitts-  
fläche), die nur durch die Bedingungen 3 bzw. 4 ein-  
geschränkt sind, d. h. die Realteile der Funktionen  $f$   
müssen auf dem Randstück ihres Definitionsbereiches  
das auf dem Rande  $\Gamma$  von  $F$  liegt verschwinden. Die  
Funktion  $\bar{e}'$  ist die Ableitung des Potentials der ein-  
fallenden  $E$ -Wellen an der Stelle  $z = 0$ ,  $\bar{h}$  das Po-  
tential der einfallenden  $H$ -Wellen an der Stelle  $z = 0$ .

6. Zwischen den Entwicklungskoeffizienten  $a_{\nu}$  von  
 $e$  und  $a'_{\nu}$  von  $e'$  bzw.  $b_{\nu}$  von  $h$  und  $b'_{\nu}$  von  $h'$  nach den  
oben definierten vollständigen Funktionensystemen  
 $\varphi_{\nu}$  bzw.  $\psi_{\nu}$  bestehen die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} a'_{\nu} &= i \gamma_{\nu} a_{\nu} \\ b'_{\nu} &= i \gamma_{\nu} b_{\nu} \end{aligned} \right\}$$

Durch diese sechs Bedingungen sind die Funktionen  $e$   
und  $h$  bestimmt, wenn die Potentiale  $\vec{e}$ ,  $\vec{h}$  der ein-  
fallenden Wellen bekannt sind.

Wir haben hier die Bezeichnung Welle für Feld-  
zustände mit reeller und mit imaginärer Ausbreitungs-  
konstanten gebraucht und wollen auch im folgenden  
diese Bezeichnung beibehalten. Wo eine Unterscheid-  
ung notwendig ist, kennzeichnen wir Wellen mit  
reeller Ausbreitungskon-  
stanten als homogene  
Wellen, die anderen als  
inhomogene Wellen.

II.

Wir spezialisieren nun  
unser Problem für ein recht-  
eckiges Rohr mit einer  
symmetrischen Schlitz-  
blende. Die Lage des Ko-  
ordinatensystems, das wir  
unseren weiteren Betrach-  
tungen zugrunde legen,  
geht aus Abb. 2 hervor. Die  
Kantenlängen der Rohr-  
querschnittsfläche sind  $a$   
in  $x$ -Richtung,  $b$  in  $y$ -Richtung. Die Breite des sym-  
metrischen Schlitzes ist  $\alpha a$ . Die Eigenfunktionen  
der Randwertprobleme Gl.n. (3) und (4) für den recht-  
eckigen Bereich sind

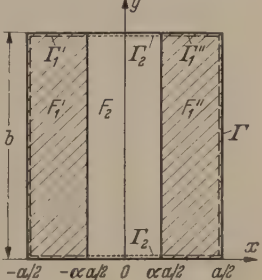


Abb. 2. Symmetrische Schlitz-  
blende in einem Rohr mit recht-  
eckigem Querschnitt. Der Blen-  
denschirm besteht aus 2 Teilen  
 $F_1'$  und  $F_2'$ ,  $F_2''$  ist die Blenden-  
öffnung.  $\Gamma$  ist der Rand der  
Rohrquerschnittsfläche  $F$ .  
 $\Gamma_1'$ ,  $\Gamma_1''$  und  $\Gamma_2$  sind die Rand-  
stücke, die die Bereiche  $F_1'$ ,  $F_1''$   
und  $F_2'$  mit  $F$  gemeinsam haben.

$$\varphi_{mn} = \left\{ \begin{aligned} \sin \frac{m\pi}{a} x \sin \frac{n\pi}{b} y & \quad \text{für } m = 2\nu, \nu = 1, 2, \dots \\ \cos \frac{m\pi}{a} x \sin \frac{n\pi}{b} y & \quad \text{für } m = (2\nu + 1), \\ & \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \right.$$

und

$$\psi_{mn} = \left\{ \begin{aligned} \cos \frac{m\pi}{a} x \cos \frac{n\pi}{b} y & \quad \text{für } m = 2\nu, \nu = 0, 1, 2, \dots \\ \sin \frac{m\pi}{b} x \cos \frac{n\pi}{b} y & \quad \text{für } m = (2\nu + 1), \\ & \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \right. \quad (6)$$

$n$  durchläuft alle ganzen Zahlen.



Die zugehörigen Eigenwerte sind

$$\kappa_{mn} = \kappa_m^e = \kappa_m^h = \pi \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2} \quad (7)$$

Die Eigenfunktionen zerfallen in je eine bzgl. der Koordinate  $x$  symmetrische und antisymmetrische Gruppe. Die Funktionen  $e, h$  bzw.  $e', h'$  können wir auf Grund der Gln. (2) entsprechend ihrer Definition als Grenzwerte der Potentiale der Beugungswelle bzw. ihrer Ableitung nach  $z$ , für  $z \rightarrow +0$  in folgender Weise darstellen:

$$\left. \begin{aligned} e &= \sum_{n=1}^{\infty} \{f_n^{(a)}(x) + f_n^{(s)}(x)\} \sin \frac{n\pi}{b} y \\ h &= \sum_{n=0}^{\infty} \{g_n^{(s)}(x) + g_n^{(a)}(x)\} \cos \frac{n\pi}{b} y \\ e' &= \sum_{n=1}^{\infty} \{\tilde{f}_n^{(a)}(x) + \tilde{f}_n^{(s)}(x)\} \sin \frac{n\pi}{b} y \\ h' &= \sum_{n=0}^{\infty} \{\tilde{g}_n^{(s)}(x) + \tilde{g}_n^{(a)}(x)\} \cos \frac{n\pi}{b} y \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die  $f_n^{(a)}, g_n^{(s)}, \tilde{f}_n^{(a)}, \tilde{g}_n^{(s)}$  bzw.  $f_n^{(s)}, g_n^{(a)}, \tilde{f}_n^{(s)}, \tilde{g}_n^{(a)}$  sind, wie durch die Indices  $s$  bzw.  $a$  angedeutet ist, symmetrische bzw. antisymmetrische Funktionen von  $x$ . Wir können sie durch die FOURIER-Reihen

$$\left. \begin{aligned} f_n^{(a)} &= \sum_{\nu=1}^{\infty} a_{n\nu} \sin \frac{2\nu\pi}{a} x \\ g_n^{(s)} &= \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{n\nu} \cos \frac{2\nu\pi}{a} x \\ \tilde{f}_n^{(a)} &= i \sum_{\nu=1}^{\infty} \gamma_{n\nu} a_{n\nu} \sin \frac{2\nu\pi}{a} x \\ \tilde{g}_n^{(s)} &= i \sum_{\nu=1}^{\infty} \gamma_{n\nu} b_{n\nu} \cos \frac{2\nu\pi}{a} x \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

mit

$$\gamma_{n\nu} = \begin{cases} \sqrt{k^2 - \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 - \left(\frac{2\nu\pi}{a}\right)^2} & \text{für } k > \pi \sqrt{\left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{2\nu}{a}\right)^2} \\ i \sqrt{\left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{2\nu\pi}{a}\right)^2 - k^2} & \text{für } k < \pi \sqrt{\left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{2\nu}{a}\right)^2} \end{cases} \quad (10)$$

und

$$\left. \begin{aligned} f_n^{(s)} &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \bar{a}_{n\nu} \cos \frac{(2\nu+1)\pi}{a} x \\ g_n^{(a)} &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \bar{b}_{n\nu} \sin \frac{(2\nu+1)\pi}{a} x \\ \tilde{f}_n^{(s)} &= i \sum_{\nu=0}^{\infty} \bar{\gamma}_{n\nu} \bar{a}_{n\nu} \cos \frac{(2\nu+1)\pi}{a} x \\ \tilde{g}_n^{(a)} &= i \sum_{\nu=0}^{\infty} \bar{\gamma}_{n\nu} \bar{b}_{n\nu} \sin \frac{(2\nu+1)\pi}{a} x \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \bar{\gamma}_{n\nu} &= \sqrt{k^2 - \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 - \left(\frac{(2\nu+1)\pi}{a}\right)^2} \\ &\quad \text{für } k > \pi \sqrt{\left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{2\nu+1}{a}\right)^2} \\ \bar{\gamma}_{n\nu} &= i \sqrt{\left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{(2\nu+1)\pi}{a}\right)^2 - k^2} \\ &\quad \text{für } k < \pi \sqrt{\left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{2\nu+1}{a}\right)^2} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

darstellen, womit der Bedingung 6 des ersten Abschnitts Genüge geleistet ist. Für die Potentiale der einfallenden Wellen  $\bar{e}$  und  $\bar{h}$  an der Stelle  $z=0$  schreiben wir

$$\left. \begin{aligned} \bar{e} &= \sum_n \{F_n^{(a)} + F_n^{(s)}\} \sin \frac{n\pi}{b} y \\ \bar{e}' &= \sum_n \{\tilde{F}_n^{(a)} + \tilde{F}_n^{(s)}\} \sin \frac{n\pi}{b} y \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

und

$$\bar{h} = \sum_n \{G_n^{(s)} + G_n^{(a)}\} \cos \frac{n\pi}{b} y \quad (14)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} F_n^{(a)} &= \sum_{\nu} A_{n\nu} \sin \frac{2\nu\pi}{a} x \\ F_n^{(s)} &= \sum_{\nu} \bar{A}_{n\nu} \cos \frac{(2\nu+1)\pi}{a} x \\ \tilde{F}_n^{(a)} &= i \sum_{\nu} \gamma_{n\nu} A_{n\nu} \sin \frac{2\nu\pi}{a} x \\ \tilde{F}_n^{(s)} &= i \sum_{\nu} \bar{\gamma}_{n\nu} \bar{A}_{n\nu} \cos \frac{(2\nu+1)\pi}{a} x \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

und

$$\left. \begin{aligned} G_n^{(s)} &= \sum_{\nu} B_{n\nu} \cos \frac{2\nu\pi}{a} x \\ G_n^{(a)} &= \sum_{\nu} \bar{B}_{n\nu} \sin \frac{(2\nu+1)\pi}{a} x \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Die  $A_{n\nu}, \bar{A}_{n\nu}, B_{n\nu}, \bar{B}_{n\nu}$  sind die Amplituden der einfallenden Einzelwellen. Die Zahl der möglichen homogenen einfallenden Wellen verschiedenen Typs ist für jedes in Endlichen gelegene Frequenzintervall beschränkt.

Wir wollen nun die Bedingung 5 des ersten Abschnitts für unser spezielles Problem formulieren. Dazu ist zu beachten, daß sich in den verschiedenen Teilbereichen  $F'_1$  bzw.  $F''_1$  bzw.  $F'_2$  der Rohrquerschnittsfläche  $F$  (s. Abb. 2) jede analytische Funktion  $f(x+iy)$ , von der wir fordern, daß ihr Realteil auf den Randstücken  $\Gamma'_1$  bzw.  $\Gamma''_1$  bzw.  $\Gamma'_2$  der Bereiche  $F'_1$  bzw.  $F''_1$  bzw.  $F'_2$  verschwindet, in folgender Weise darstellen läßt:

$$f(x+iy) = \sum_n c'_n \left\{ \sin \frac{n\pi}{b} (x+a/2) \sin \frac{n\pi}{b} y - i \cos \frac{n\pi}{b} (x+a/2) \cos \frac{n\pi}{b} y \right\} \text{ in } F'_1 \quad (17)$$

$$f(x+iy) = \sum_n c''_n \left\{ \sin \frac{n\pi}{b} (x-a/2) \sin \frac{n\pi}{b} y - i \cos \frac{n\pi}{b} (x-a/2) \cos \frac{n\pi}{b} y \right\} \text{ in } F''_1 \quad (18)$$

und

$$f(x+iy) = \sum_n \left\{ \sin \frac{n\pi}{b} y \left( c_n \cos \frac{n\pi}{b} x + \bar{c}_n \sin \frac{n\pi}{b} x \right) - i \cos \frac{n\pi}{b} y \left( c_n \sin \frac{n\pi}{b} x + \bar{c}_n \cos \frac{n\pi}{b} x \right) \right\} \text{ in } F_2 \quad (19)$$

Die  $c'_n, c''_n$  und  $c_n, \bar{c}_n$  sind beliebige reelle Konstante. Wegen der Gln. (17) bis (19) erhält man mit den Gln. (8), (13), (14) aus der Forderung 5 des ersten Abschnitts unter Beachtung der Symmetrieeigenschaften der betrachteten Funktionen die folgenden Bedingungen für die Funktionenpaare  $f_n^{(a)}, g_n^{(s)}$



1  $f_n^{(s)}, g_n^{(s)}$ :

$$\left. \begin{aligned} &= -\tilde{F}_n^{(a)} + A_n \sin \frac{n\pi}{b} (x + a/2) \\ &= -G_n^{(s)} + \frac{A_n}{k} \cos \frac{n\pi}{b} (x + a/2) \\ &\quad - a/2 \leq x \leq -\alpha a/2 \quad (F_1') \\ &= -\tilde{F}_n^{(a)} + A_n \sin \frac{n\pi}{b} (x - a/2) \\ &= -G_n^{(s)} + \frac{A_n}{k} \cos \frac{n\pi}{b} (x - a/2) \\ &\quad \alpha a/2 \leq x \leq a/2 \quad (F_1'') \\ &= \frac{B_n}{k} \sin \frac{n\pi}{b} x \\ &= -B_n \cos \frac{n\pi}{b} x \end{aligned} \right\} \text{für } -\alpha a/2 \leq x \leq \alpha a/2 \quad (F_2)$$

d

$$\left. \begin{aligned} &= -\tilde{F}_n^{(s)} + \bar{A}_n \sin \frac{n\pi}{b} (x + a/2) \\ &= -G_n^{(a)} + \frac{\bar{A}_n}{k} \cos \frac{n\pi}{b} (x + a/2) \\ &\quad - a/2 \leq x \leq -\alpha a/2 \\ &= -\tilde{F}_n^{(s)} + \bar{A}_n \sin \frac{n\pi}{b} (x - a/2) \\ &= -G_n^{(a)} + \frac{\bar{A}_n}{k} \cos \frac{n\pi}{b} (x - a/2) \\ &\quad \alpha a/2 \leq x \leq a/2 \\ &= \frac{\bar{B}_n}{k} \cos \frac{n\pi}{b} x \\ &= -\bar{B}_n \sin \frac{n\pi}{b} x \end{aligned} \right\} \text{für } -\alpha a/2 \leq x \leq \alpha a/2.$$

Die  $A_n, B_n$  und  $\bar{A}_n, \bar{B}_n$  sind komplexe Konstante.

Aus den Stetigkeitsbedingungen 1 und 2 des ersten Abschnitts folgt vermöge der Gln. (8) unmittelbar, daß im ganzen Bereich  $-a/2 \leq x \leq a/2$ , den wir im Folgenden als Grundgebiet bezeichnen, die Funktionen  $f_n^{(a)}, g_n^{(s)}$  und  $f_n^{(s)}, g_n^{(a)}$  stetig und stetig differenzierbar, die Funktionen  $\tilde{f}_n^{(a)}, \tilde{g}_n^{(s)}$  und  $\tilde{f}_n^{(s)}, \tilde{g}_n^{(a)}$  stetig sein müssen. Aus den Randbedingungen 3 und 4 des ersten Abschnitts folgt vermöge der Gln. (8) weiter, daß die Funktionen  $f_n^{(a)}, \tilde{f}_n^{(a)}$  und  $f_n^{(s)}, \tilde{f}_n^{(s)}$  und die ersten Differentialquotienten der Funktionen  $g_n^{(s)}, \tilde{g}_n^{(s)}$  und  $g_n^{(a)}, \tilde{g}_n^{(a)}$  an den Stellen  $x = \pm a/2$  verschwinden müssen.

Das ursprünglich zweidimensionale Problem ist so jetzt in eine unendliche Folge eindimensionaler Probleme zerlegt. Die Funktionenpaare  $f_n^{(a)}, g_n^{(s)}$  bzw.  $f_n^{(s)}, g_n^{(a)}$  müssen neben den Rand- und Stetigkeitsbedingungen den Gl. (9) u. (20) bzw. den Gl. (11) u. (21) genügen, was, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, zu ihrer eindeutigen Bestimmung ausreicht.

III.

Wir betrachten zunächst das homogene Problem im Fall, daß alle in den Gl. (20) bzw. (21) auftretenden Funktionen  $\tilde{F}_n^{(a)}, G_n^{(s)}$  bzw.  $\tilde{F}_n^{(s)}, G_n^{(a)}$  durch die einfallenden Wellen charakterisiert sind, verschwinden und werden zeigen, daß dann nur bei ganz

bestimmten Werten der Wellenzahl  $k$  im Rohr ein Feld existieren kann.

Da die zulässigen Lösungen  $f_n^{(a)}, g_n^{(s)}$  und  $f_n^{(s)}, g_n^{(a)}$  des homogenen Problems den oben geforderten Stetigkeitsbedingungen genügen müssen, sind die Funktionen

$$\left. \begin{aligned} u_n^{(a)} &= \tilde{f}_n^{(a)} - \frac{k b}{n \pi} \frac{d g_n^{(s)}}{d x} & v_n^{(s)} &= \tilde{f}_n^{(s)} - \frac{k b}{n \pi} \frac{d g_n^{(a)}}{d x} \\ u_n^{(s)} &= \tilde{g}_n^{(s)} + \frac{k b}{n \pi} \frac{d f_n^{(a)}}{d x} & v_n^{(a)} &= \tilde{g}_n^{(a)} + \frac{k b}{n \pi} \frac{d f_n^{(s)}}{d x} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

im Grundgebiet stetig, die Funktionen

$$\left. \begin{aligned} p_n^{(a)} &= \frac{d^2 f_n^{(a)}}{d x^2} - \left( \frac{n \pi}{b} \right)^2 f_n^{(a)} + \frac{k b}{n \pi} \frac{d \tilde{g}_n^{(s)}}{d x} \\ p_n^{(s)} &= \frac{d^2 g_n^{(s)}}{d x^2} - \left( \frac{n \pi}{b} \right)^2 g_n^{(s)} - \frac{k b}{n \pi} \frac{d \tilde{f}_n^{(a)}}{d x} \\ q_n^{(s)} &= \frac{d^2 f_n^{(s)}}{d x^2} - \left( \frac{n \pi}{b} \right)^2 f_n^{(s)} + \frac{k b}{n \pi} \frac{d \tilde{g}_n^{(a)}}{d x} \\ q_n^{(a)} &= \frac{d^2 g_n^{(a)}}{d x^2} - \left( \frac{n \pi}{b} \right)^2 g_n^{(a)} - \frac{k b}{n \pi} \frac{d \tilde{f}_n^{(s)}}{d x} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

integrabel und verschwinden wie aus den Gl. (20) und (21) folgt, wenn man dort unserem homogenen Problem entsprechend alle  $\tilde{F}_n^{(s)}, \tilde{F}_n^{(a)}$  und  $G_n^{(s)}, G_n^{(a)}$  Null setzt, paarweise in komplementären Bereichen

$$\left. \begin{aligned} u_n^{(a)} &= v_n^{(s)} = p_n^{(s)} = q_n^{(a)} = 0 \\ &\text{für } \begin{cases} -a/2 \leq x \leq -\alpha a/2 \\ \text{und } \alpha a/2 \leq x \leq a/2 \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

und

$$p_n^{(a)} = q_n^{(s)} = u_n^{(s)} = v_n^{(a)} = 0 \text{ für } -\alpha a/2 \leq x \leq \alpha a/2 \quad (25)$$

Bildet man die FOURIERkoeffizienten  $c_{n\nu}^{va}, c_{n\nu}^{us}, c_{n\nu}^{ps}, c_{n\nu}^{qa}$  der Funktionen  $u_n^{(a)}, u_n^{(s)}, v_n^{(s)}, v_n^{(a)}$  nach den oben eingeführten vier Orthogonalsystemen

$$\sin \frac{2\nu\pi}{a} x, \cos \frac{2\nu\pi}{a} x, \cos \frac{(2\nu+1)\pi}{a} x, \sin \frac{(2\nu+1)\pi}{a} x$$

und entsprechend die FOURIERkoeffizienten  $c_{n\nu}^{va}, c_{n\nu}^{ps}, c_{n\nu}^{qa}, c_{n\nu}^{us}$  der Funktionen  $p_n^{(a)}, p_n^{(s)}, q_n^{(s)}, q_n^{(a)}$ , so erhält man, wie eine einfache Rechnung zeigt, die folgenden Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} c_{n\nu}^{pa} &= -i \gamma_{n\nu} c_{n\nu}^{ua} & c_{n\nu}^{qa} &= -i \bar{\gamma}_{n\nu} c_{n\nu}^{va} \\ c_{n\nu}^{ps} &= -i \gamma_{n\nu} c_{n\nu}^{us} & c_{n\nu}^{qs} &= -i \bar{\gamma}_{n\nu} c_{n\nu}^{ps} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Nun folgt aus den Gl. (24) und (25) unmittelbar

$$\left. \begin{aligned} \int_{-a/2}^{+a/2} (u_n^{(a)})^* p_n^{(a)} dx &= 0 & \int_{-a/2}^{+a/2} (v_n^{(s)})^* q_n^{(s)} dx &= 0 \\ \int_{-a/2}^{+a/2} (u_n^{(s)})^* p_n^{(s)} dx &= 0 & \int_{-a/2}^{+a/2} (v_n^{(a)})^* q_n^{(a)} dx &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Da unter allen Integralen das Produkt zweier Funktionen steht, die in komplementären Bereichen verschwinden. (Der Stern bedeutet den Übergang zur konjugiert komplexen Funktion.) Mit den Gl. (27) folgt wegen des Bestehens der Gl. (26) aus dem PARSEVALschen Satz, daß alle acht durch die Gl. (22) und (23) definierten Funktionen im Grundgebiet verschwinden. Es ist also:

$$u_n^{(a)} = u_n^{(s)} = v_n^{(s)} = v_n^{(a)} = p_n^{(s)} = p_n^{(a)} = q_n^{(s)} = q_n^{(a)} = 0. \quad (28)$$



Wir können uns für den Beweis der Gl. (28) auf ein Funktionenpaar z. B.  $u_n^{(a)}$ ,  $p_n^{(a)}$  beschränken. Nach dem PARSEVALSchen Satz

$$\int_{-a/2}^{+a/2} (u_n^{(a)})^* p_n^{(a)} = \sum_v (c_{nv}^{(a)})^* c_{nv}^{(a)}, \quad (29)$$

der für FOURIERreihen auch noch unter der Voraussetzung gilt, daß eine der Funktionen integrierbar die andere beschränkt ist [2], folgt wegen der Gln. (26) und (27)

$$\sum_v \gamma_{nv} |c_{nv}^{(a)}|^2 = 0. \quad (30)$$

Ist  $k \neq \pi \sqrt{\left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{2v}{a}\right)^2}$ , so sind, wie aus Gl. (10) hervorgeht, alle  $\gamma_{nv}$  entweder positiv reell oder positiv imaginär. Es folgt also aus Gl. (30) daß alle  $c_{nv}^{(a)}$  und damit alle  $u_n^{(a)}$  und  $p_n^{(a)}$  verschwinden. Ist  $k$  einem der Werte  $\pi \sqrt{\left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{2v}{a}\right)^2}$  gleich, z. B.  $k = \pi \sqrt{\left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{2\mu}{a}\right)^2}$ , so wird  $\gamma_{n\mu} = 0$  und wir können aus der Gl. (30) nur auf das Verschwinden der Koeffizienten  $c_{nv}^{(a)}$  mit  $v \neq \mu$  schließen. Also muß die Funktion  $u_n^{(a)}$ , falls sie von Null verschieden ist, die Gestalt  $u_n^{(a)} = c \times \sin \frac{2\mu\pi}{a} x$  haben, was mit  $c \neq 0$  im Widerspruch zu der Gl. (24) steht, in der verlangt wird, daß  $u_n^{(a)}$  auf einem Teilbereich des Grundgebiets verschwindet.

Mit den Gl. (28) ergeben sich, wie man leicht zeigt, aus den Gl. (22) und (23) die folgenden Beziehungen:

$$\left\{ \begin{aligned} 1 - \left(\frac{n\pi}{bk}\right)^2 \left\{ \frac{d^2 f_n^{(s,a)}}{dx^2} - \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 f_n^{(s,a)} \right\} &= 0 \\ 1 - \left(\frac{n\pi}{bk}\right)^2 \left\{ \frac{d^2 g_n^{(s,a)}}{dx^2} - \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 g_n^{(s,a)} \right\} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

aus denen man für  $k \neq \frac{n\pi}{b}$  die Differentialgleichungen

$$\frac{d^2 f_n^{(s,a)}}{dx^2} - \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 f_n^{(s,a)} = 0 \quad \left| \quad \frac{d^2 g_n^{(s,a)}}{dx^2} - \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 g_n^{(s,a)} = 0 \right. \quad (32)$$

für die vier Funktionen  $f_n^{(s,a)}$  und  $g_n^{(s,a)}$  erhält. Diese Differentialgleichungen haben aber keine mit den oben geforderten Rand- und Stetigkeitsbedingungen verträglichen Lösungen außer den trivialen Lösungen  $f_n^{(s,a)} = g_n^{(s,a)} = 0$ . Damit ist gezeigt, daß für  $k \neq \frac{n\pi}{b}$  das homogene Problem keine nicht verschwindenden Lösungen besitzt. Damit ist auch die Eindeutigkeit der Lösungen des inhomogenen Problems für  $k \neq \frac{n\pi}{b}$  dargetan.

Bevor wir uns dem Fall zuwenden, daß die Wellenzahl  $k$  gleich einer der Zahlen  $n\pi/b$  wird, wollen wir die Verhältnisse diskutieren, die sich ergeben, wenn die Wellenzahl  $k$  einem der Eigenwerte  $\kappa_{mn}$  gleicht, wenn also die Frequenz gleich der Grenzfrequenz einer Rohrwelle wird. In diesem Falle folgt aus dem Verschwinden der in den Gl. (20) und (21) auftretenden Funktionen  $\tilde{F}_n^{(s)}$  bzw.  $\tilde{F}_n^{(a)}$  nicht mehr das Verschwinden des Potentials der einfallenden

$E$ -Welle, sondern es kann für

$$\left. \begin{aligned} k &= \pi \sqrt{\left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{2v}{a}\right)^2} \\ F_n^{(a)} &= A_{nv} \sin \frac{2v\pi}{a} x \\ \text{bzw. für } k &= \pi \sqrt{\left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{2v+1}{a}\right)^2} \\ F_n^{(s)} &= \bar{A}_{nv} \cos \frac{(2v+1)\pi}{a} x \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

mit beliebiger Amplitude  $A_{nv}$  bzw.  $\bar{A}_{nv}$  werden. Da Vorhandensein einer  $E_{mn}$ -Welle tritt also, wenn die Wellenzahl  $k$  gleich der Grenzwellenzahl dieser Welle ist, in unserem Beugungsproblem überhaupt nicht in Erscheinung. Sie kann daher jedem, bei dieser Frequenz möglichen, Feldzustand mit beliebiger Amplitude überlagert werden. Das Rohr mit Blende hat genau so wie das freie Rohr bei dieser Frequenz eine Resonanzstelle. Betrachtet man die Beugung einer  $E_{mn}$ -Welle in Abhängigkeit von der Frequenz, so folgt aus Gründen der Stetigkeit, daß das Reflexionsvermögen der Blende gegen Null geht, wenn die Frequenz gegen die Grenzfrequenz der betrachteten Welle konvergiert, da im Grenzfall die Welle die Blende ungestört durchsetzt.

Anders liegen die Verhältnisse bei den  $H_{mn}$ -Wellen. Da in den Gl. (20) bzw. (21) die Funktionen  $G_n^{(s)}$  bzw.  $G_n^{(a)}$  und nicht die  $\tilde{G}_n^{(s)}$  bzw.  $\tilde{G}_n^{(a)}$  auftreten geht bei einer einfallenden  $H_{mn}$ -Welle, wenn die Frequenz gegen die Grenzfrequenz konvergiert, das inhomogene Problem nicht in ein homogenes über. Wir können aber für diesen Grenzfall eine Lösung des inhomogenen Problems sofort angeben. Die einfallende Welle sei durch die Funktion

$$G_n^{(s)} = B_{nv} \cos \frac{2v\pi}{a} x \quad (34)$$

charakterisiert, dann ist für den Fall, daß

$$k = \pi \sqrt{\left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{2v}{a}\right)^2}$$

also  $\gamma_{nv} = 0$  ist,

$$g_n^{(s)} = -B_{nv} \cos \frac{2v\pi}{a} x, \quad f_n^{(a)} = 0 \quad (35)$$

eine Lösung des zugehörigen inhomogenen Problems, die nach den obigen Ausführungen unter der Voraussetzung  $v \neq 0$  die Einzige ist. Fällt also eine  $H_{mn}$ -Welle mit  $m \neq 0$  ein, so verschwindet, wie aus Gl. (35) unter Beachtung der Symmetrie des Potentials  $\tilde{h}(x,y)$  bezüglich der Ebene  $z=0$  (Gl. (2)) hervorgeht, das Gesamtfeld im Rohr, wenn die Frequenz gegen die Grenzfrequenz konvergiert. Eine  $H_{mn}$ -Welle kann also bei ihrer Grenzfrequenz im Gegensatz zu den  $E_{mn}$ -Wellen im Rohr mit Blende nicht existieren. Da in dem betrachteten Grenzfall die Amplitude der das Beugungsfeld ausmachenden  $H_{mn}$ -Welle dem Betrage nach gleich der Amplitude der einfallenden Welle wird, folgt wieder aus Gründen der Stetigkeit, daß das Reflexionsvermögen der Blende für  $H_{mn}$ -Wellen gegen eins geht, wenn die Frequenz gegen die Grenzfrequenz konvergiert. Die Betrachtungen verlieren ihre Gültigkeit für  $H_{0n}$ -Wellen, da ihre Grenzwellenzahl  $k = \frac{n\pi}{b}$  ist und wir über die Lösungen des homogenen Problems



$k = \frac{n\pi}{b}$  noch keine Aussagen machen können. r wollen uns jetzt diesem Fall zuwenden.

Ist  $k$  einem der Werte  $\frac{n\pi}{b}$  gleich z.B.  $k = \frac{l\pi}{b}$ , in können wir aus den Gl.(31) nur auf das Verwinden der Funktionen  $f_n^{(a,s)}$  und  $g_n^{(a,s)}$  für  $n \neq l$  ließen. Für  $n=l$  ergeben sich aus dem Verwinden der Funktionen  $u_l^{s,a}$  und  $v_l^{s,a}$ , das wir n für alle Werte von  $k$  gezeigt haben die folgenden ziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{f}_l^{(a)} &= \frac{\partial g_l^{(s)}}{\partial x} & \tilde{f}_l^{(s)} &= \frac{\partial g_l^{(a)}}{\partial x} \\ \tilde{g}_l^{(s)} &= -\frac{\partial f_l^{(a)}}{\partial x} & \tilde{g}_l^{(a)} &= -\frac{\partial f_l^{(s)}}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

s gleichzeitige Verschwinden der Funktionen  $f_l^{(a)}, g_l^{(s,a)}$  liefert keine weiteren Bedingungen. Nun wegen  $k = \frac{l\pi}{b}$

$$\left. \begin{aligned} i \gamma_{lv} &= -2 \nu \pi / a \\ i \bar{\gamma}_{lv} &= -\frac{(2 \nu + 1) \pi}{a} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

folgen daher aus den Gl.(9), (11) und (36) für die URIER-Reihen der Funktionenpaare  $f_l^{(a)}, g_l^{(s)}$  und  $f_l^{(s)}, g_l^{(a)}$

$$\left. \begin{aligned} f_l^{(a)} &= \sum_{\nu=1}^{\infty} a_{lv} \sin \frac{2 \nu \pi}{a} x \\ g_l^{(s)} &= \sum_{\nu=1}^{\infty} a_{lv} \cos \frac{2 \nu \pi}{a} x + a_{l0} \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

$$\left. \begin{aligned} f_l^{(s)} &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \bar{a}_{lv} \cos \frac{(2 \nu + 1) \pi}{a} x \\ g_l^{(a)} &= -\sum_{\nu=1}^{\infty} \bar{a}_{lv} \sin \frac{(2 \nu + 1) \pi}{a} x \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

r werden zunächst zeigen, daß es kein von Null chedenes Funktionenpaar  $f_l^{(s)}, g_l^{(a)}$  gibt, das die ch die Gl.(39) geforderten gleichen Entwicklungsffizienten besitzt, den oben geforderten Rand Stetigkeitsbedingungen genügt und die durch Gl.(21) für  $\tilde{F}_l^s = \tilde{G}_l^a = 0$  geforderten Werte auf n beiden komplementären Bereichen annimmt. r nehmen an, es gäbe ein solches Funktionenpaar d bilden daraus das im Bereich  $-a/2 \leq x \leq a/2$  enbar integrabale Funktionenpaar:

$$\left. \begin{aligned} f^{(s)} &= \frac{d^2 f_l^{(s)}}{dx^2} - k^2 f_l^{(s)} \\ g^{(a)} &= \frac{d^2 g_l^{(a)}}{dx^2} - k^2 g_l^{(a)} \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

s  $f^{(s)}$  bilden wir durch Integration die im ganzen undbereich stetige antisymmetrische Funktion

$$\tilde{f}^{(a)} = \int_0^x f^{(s)}(\xi) d\xi. \quad (41)$$

man den Gl.(21) entnimmt, ist in unserem Falle

$$\tilde{f}^{(a)} = f^{(s)} = 0 \quad \text{für} \quad -\alpha a/2 \leq x \leq \alpha a/2 \quad (42)$$

$$\text{und} \quad g^{(a)} = 0 \quad \text{für} \quad \left\{ \begin{aligned} -a/2 \leq x \leq -\alpha a/2 \\ \alpha a/2 \leq x \leq a/2 \end{aligned} \right\}. \quad (43)$$

Nun besteht, wie man leicht sieht, zwischen den FOURIER-Koeffizienten  $a_v^{(\bar{f})}, a_v^{(g)}$  der Funktionen  $\tilde{f}^{(a)}, g^{(a)}$  die Beziehung

$$a_v^{(\bar{f})} = \frac{a}{(2 \nu + 1) \pi} a_v^{(g)} = \left\{ \frac{(2 \nu + 1) \pi}{a} + \frac{k^2 a}{(2 \nu + 1) \pi} \right\} a_{lv}. \quad (44)$$

Wir können also aus dem Verschwinden des Integrals

$$\int_{-a/2}^{+a/2} (\tilde{f}^{(a)})^* g^{(a)} dx$$

genau wie oben mit Hilfe des PARSEVALSchen Satzes auf das Verschwinden der Funktionen  $f_l^{(s)}$  und  $g_l^{(a)}$  schließen.

Wir betrachten nun das Funktionenpaar  $f_l^{(a)}, g_l^{(s)}$  und bilden wieder wie oben:

$$\left. \begin{aligned} f^{(a)} &= \frac{d^2 f_l^{(a)}}{dx^2} - k^2 f_l^{(a)} \\ g^{(s)} &= \frac{d^2 g_l^{(s)}}{dx^2} - k^2 g_l^{(s)} \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

und aus  $f^{(a)}$  durch Integration die symmetrische Funktion  $\tilde{f}^{(s)}$ :

$$\tilde{f}^{(s)} = \int_0^x f^{(a)}(\xi) d\xi. \quad (46)$$

Die Funktionen  $f^{(a)}$  und  $\tilde{f}^{(s)}$  verschwinden offenbar wieder im Bereich  $-\alpha a/2 \leq x \leq \alpha a/2$  und die Funktion  $g^{(s)}$  im komplementären Bereich. Zwischen den Entwicklungskoeffizienten  $a_v^{(\bar{f})}, a_v^{(g)}$  und  $a_{lv}$  der Funktionen  $\tilde{f}^{(s)}, g^{(s)}$  und  $g_l^{(s)}$  bestehen ähnlich wie oben die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} a_v^{(\bar{f})} &= \frac{a}{2 \nu \pi} a_v^{(g)} \\ a_v^{(g)} &= \left\{ \frac{2 \nu \pi}{a} + \frac{k^2 a}{2 \nu \pi} \right\} a_{lv} \end{aligned} \right\} \quad \text{für} \quad \nu \neq 0; \quad (47)$$

und wie eine einfache Rechnung zeigt:

$$a_0^{(\bar{f})} = -\frac{a}{\pi} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{a_{\nu}^{(g)}}{2 \nu}. \quad (48)$$

Wir können den durch die erste Gl.(47) und die Gl.(48) gegebenen Sachverhalt durch die Integralbeziehung:

$$\tilde{f}^{(s)} - a_0^{(\bar{f})} = \int_{a/2}^{a/2} P(x - x') g^{(s)}(x') dx' \quad (49)$$

mit:

$$\left. \begin{aligned} P(x - x') &= \frac{2}{\pi} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\cos 2 \nu \pi / a (x - x')}{2 \nu} \\ &= -\frac{1}{\pi} \ln \left| 2 \sin \frac{(x - x') \pi}{a} \right| \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

ausdrücken. Daß durch die Gl.(49) für jede beliebige Wahl von  $a_0^{(\bar{f})}$  die Gl.(48) erfüllt ist, sieht man sofort, wenn man die Gl.(49) für die Stelle  $x=0$  betrachtet und beachtet, daß  $\tilde{f}^{(s)}$  dort verschwindet. Da die Funktion  $g^{(s)}$  nur in dem Bereich  $-\alpha a/2 \leq x \leq \alpha a/2$  von Null verschieden ist und andererseits dort  $\tilde{f}^{(s)}$  verschwindet, erhält man aus Gl.(49) eine symmetrische Integralgleichung erster Art für  $g^{(s)}$  allein, wenn man den Variationsbereich von  $x$  und  $x'$  auf



dem Bereich  $-\alpha a/2 \leq x, x' \leq \alpha a/2$  beschränkt:

$$a_0^{(j)} = - \int_{-\alpha a/2}^{\alpha a/2} P(x-x') g^{(s)} dx'. \quad (51)$$

Damit ist für jeden von Null verschiedenen Wert von  $a_0^{(j)}$  eine von Null verschiedene Funktion  $g^{(s)}$  im ganzen Grundgebiet eindeutig bestimmt. Also auch die FOURIER-Koeffizienten  $a_v^{(g)}$ . Wegen der zweiten Gl. (47) sind damit auch die FOURIER-Koeffizienten  $a_{1v}$  gegeben und somit schließlich wegen der Gl. (38) das Funktionenpaar  $f_l^{(a)} g_l^{(s)}$ .

Unser homogenes Problem besitzt also für  $k = \frac{l\pi}{b}$  eine von Null verschiedene Lösung. Das heißt aber, daß das Rohr mit Blende ebenso wie das freie Rohr eine Resonanzstelle besitzt, wenn die Frequenz gleich der Grenzfrequenz der  $H_{0n}$ -Welle wird. In dem durch die oben konstruierte Lösung gegebenen Wellenfeld ist immer eine  $H_{0l}$ -Welle enthalten, was sofort erhellt, wenn man die Gl. (49) links und rechts mit  $g^{(s)*}$  multipliziert und über das Grundgebiet integriert. Man erhält dann:

$$k^2 a_0^{(j)} a_{10} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{|a_v^{(g)}|^2}{2v}. \quad (52)$$

Daraus folgt, daß bei Verschwinden der Amplitude  $a_{10}$  der  $H_{0l}$ -Welle alle Koeffizienten  $a_v^{(g)}$  verschwinden und damit nach Gl. (48) auch  $a_0^{(j)}$  im Widerspruch in der obigen Annahme  $a_0^{(j)} \neq 0$ . Die  $H_{0n}$ -Welle kann also bei ihrer Grenzfrequenz mit beliebiger Amplitude in einem Rohr mit Blende vorhanden sein, im Gegensatz zu dem Verhalten der  $H_{mn}$ -Welle mit  $m \neq 0$ . Wir können daraus wie oben schließen, daß das Reflexionsvermögen der Schlitzblende für jede  $H_{0n}$ -Welle gegen Null geht, wenn die Frequenz gegen die Grenzfrequenz konvergiert. Die Schlitzblende zeigt also bzgl. der  $H_{0n}$ -Wellen das gleiche Grenzverhalten des Reflexionsvermögens wie für  $E_{mn}$ -Wellen.

#### IV.

Wir gehen nun zur Betrachtung des inhomogenen Problems über und beschränken uns auf die beiden praktisch wichtigsten Fälle, daß eine  $H_{10}$ -Welle bzw. eine  $H_{01}$ -Welle einfällt und zwar in einem Frequenzbereich, der so gewählt ist, daß die  $H_{10}$ - bzw.  $H_{01}$ -Welle die einzige homogene Welle ihres Symmetrie- typus ist.

a) Beugung der  $H_{10}$ -Welle.

Das Potential der einfallenden  $H_{01}$ -Welle an der Stelle  $z=0$  ist mit unseren oben eingeführten Bezeichnungen

$$\bar{h} = G_0^{(a)} = B_{10} \sin \frac{\pi}{a} x. \quad (53)$$

Der Variationsbereich der Wellenzahl  $k$  ist:

$$\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{3\pi}{a}. \quad (54)$$

Nach den obigen Ausführungen haben wir nur das Funktionenpaar  $f_0^{(s)}, g_0^{(a)}$  zu betrachten, da alle anderen Funktionenpaare verschwinden. Wir wollen zunächst zeigen, daß auch die Funktion  $f_0^{(s)}$  verschwinden muß. Es sei  $f_0^{(s)}$  eine unseren Bedingungen

genügende Funktion, dann ist die Funktion stetig, die Funktion  $\frac{df_0^{(s)}}{dx}$  integrierbar und beide Funktionen verschwinden wegen der Gl. (21) in komplementären Bereichen. Also ist

$$\int_{-a/2}^{+a/2} \frac{df_0^{(s)}}{dx} \frac{df_0^{(s)}}{dx} dx = 0.$$

Daraus folgt aus dem PARSEVALSchen Satz mit dem gleichen Schlußweise wie oben das Verschwinden der Funktion  $f_0^{(s)}$  im Grundbereich. In diesem einfachen Fall sind also in der Beugungswelle nur Wellen vom magnetischen Typus enthalten. Es tritt keine Umwandlung von  $H$ - in  $E$ -Wellen auf.

Für die Funktionen  $g_0^{(a)}$  bzw.  $\tilde{g}_0^{(a)}$ , die wir in folgenden einfach mit  $g, \tilde{g}$  bezeichnen, erhält man aus den Gl. (21) die Bedingungen:

$$g + B_{10} \sin \frac{\pi}{a} x = \begin{cases} -C & \text{für } -a/2 \leq x \leq -\alpha a/2 \\ C & \text{für } \alpha a/2 \leq x \leq a/2 \end{cases} \quad (55)$$

$$\tilde{g} = 0 \quad \text{für } -\alpha a/2 \leq x \leq \alpha a/2.$$

Wir denken uns  $g$  und  $\tilde{g}$  gemäß der Gl. (11) FOURIER-Reihen entwickelt und erhalten mit:

$$g = \sum_{v=1}^{\infty} b_v \sin \frac{(2v+1)\pi}{a} x \quad (56)$$

für  $\tilde{g}$  die Entwicklung:

$$\tilde{g} = i \sum \gamma_{0v} b_v \sin \frac{(2v+1)\pi}{a} x \quad (56)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{00} &= \sqrt{k^2 - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2} \\ \gamma_{0v} &= i \sqrt{\left(\frac{(2v+1)\pi}{a}\right)^2 - k^2} \quad \text{für } v > 0. \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

Die Funktionen  $g$  bzw.  $\tilde{g}$  werden durch ihre FOURIER-Reihen über ihren eigentlichen Definitionsbereich hinaus periodisch fortgesetzt. Führen wir die Translation  $x' = x - a/2$  aus und schreiben der Einfachheit halber für  $x'$  wieder  $x$ , so erhalten wir anstelle der Gl. (55) die für das Folgende bequemeren Beziehungen:

$$g + B_{10} \cos \frac{\pi}{a} x = C \quad \text{für } -\beta a/2 \leq x \leq \beta a/2$$

$$\tilde{g} = 0 \quad \text{für } -a/2 \leq x \leq -\beta a/2 \quad \text{und} \quad \beta a/2 \leq x \leq a/2.$$

Dabei ist  $\beta$  für  $1-\alpha$  gesetzt.

Die FOURIER-Reihen Gl. (56) gehen durch die Translation über in:

$$\left. \begin{aligned} g &= \sum_{v=0}^{\infty} b_v (-1)^v \cos \frac{(2v+1)\pi}{a} x \\ \tilde{g} &= i \sum_{v=0}^{\infty} b_v \gamma_{0v} (-1)^v \cos \frac{(2v+1)\pi}{a} x. \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

Das Grundgebiet ist wieder der Bereich

$$-a/2 \leq x \leq a/2.$$

Den durch die Gl. (59) gegebenen Sachverhalt können



ir durch die Integralbeziehung:

$$(x) - b_0 \cos \frac{\pi}{a} x = - \int_{-\beta a/2}^{+\beta a/2} P(x-x') \tilde{g}(x') dx' \quad (60)$$

it

$$P(x-x') = - \frac{2}{a} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\cos \frac{(2\nu+1)\pi}{a} (x-x')}{|\gamma_{0\nu}|} \quad (61)$$

usdrücken. Da die Funktion  $\tilde{g}$  nur in dem Bereich  $-\beta a/2 \leq x \leq \beta a/2$  von Null verschieden ist und  $g$  in diesem Bereich bekannt, erhalten wir aus Gl.(60) eine Integralgleichung für  $\tilde{g}$  allein, wenn wir den Variationsbereich für  $x$  und  $x'$  auf den Bereich  $-\beta a/2 \leq x, x' \leq \beta a/2$  beschränken:

$$-(B_{10} + b_0) \cos \frac{\pi}{a} x = \int_{-\beta a/2}^{+\beta a/2} P(x-x') \tilde{g}(x') dx'. \quad (62)$$

Da die Funktion  $\tilde{g}$  stetig sein muß, haben wir zu der Integralgleichung Gl.(62) noch die Nebenbedingung

$$\tilde{g}(x') = 0 \quad \text{für} \quad x = \pm \beta a/2 \quad (63)$$

u stellen. Damit ist bei gegebener Amplitude  $B_{01}$  der einfallenden Welle die Funktion  $\tilde{g}$  eindeutig bestimmt. Es ist jedoch zweckmäßiger die Phase der in Gl.(62) auftretenden komplexen Konstanten  $C$  festzulegen und die Amplitude  $B_{01}$  der einfallenden Welle noch offen zu lassen. Machen wir die nämliche Konstante  $C$  reell, so können wir die Gl.(62) mit einer reellen Funktion  $\tilde{g}$  befriedigen, womit wegen der oben gezeigten Eindeutigkeit eine komplexe Funktion  $\tilde{g}$  bei der getroffenen Festsetzung von  $C$  als Lösung ausgeschlossen ist. Ist aber  $\tilde{g}$  reell, so muß auch  $(B_{01} + b_0)$  reell sein.  $b_0$  ist aber, wenn  $\tilde{g}$  reell ist, wie aus den Gl.(56) und (57) hervorgeht, rein imaginär. Setzen wir nun

$$B_{10} = i |B_{10}| e^{i\varphi} \quad (64)$$

dann ist  $\varphi$  der Phasenwinkel zwischen der einfallenden und reflektierten  $H_{01}$ -Welle und es folgt aus dem Verschwinden des Imaginärteils von  $(B_{01} + b_0)$

$$|B_{10}| \cos \varphi = i b_0 = - |b_0|. \quad (65)$$

Da  $b_0$  die Amplitude der reflektierten,  $|B_{01}|$  die Amplitude der einfallenden Welle ist, stellt die Gl.(65) die bekannte Beziehung zwischen dem Reflexionsvermögen und der Phasenverschiebung  $\varphi$  dar:

$$R \equiv \frac{|b_0|}{|B_{01}|} = - \cos \varphi. \quad (66)$$

Unsere Integralgleichung Gl.(62) geht unter den getroffenen Festsetzungen über in:

$$C + |B_{10}| \sin \varphi \cos \frac{\pi}{a} x = \int_{-\beta a/2}^{+\beta a/2} P(x-x') \tilde{g}(x') dx \quad (67)$$

mit der Nebenbedingung

$$\tilde{g} = 0 \quad \text{für} \quad x = \pm \beta a/2. \quad (68)$$

Mit den Gl. (67) und (68) haben wir das Problem der Beugung einer  $H_{01}$ -Welle auf eine symmetrische FREDHOLMSche Integralgleichung erster Art zurückgeführt. Wir könnten uns durch Differentiation der Gl.(67) von der unbekannten Konstanten  $C$  und der

Nebenbedingung für  $\tilde{g}$  freimachen. Man erhält dann:

$$- |B_{10}| \sin \varphi \sin \frac{\pi}{a} x = \frac{a}{\pi} \int_{-\beta a/2}^{+\beta a/2} P(x-x') \frac{d\tilde{g}}{dx} dx \quad (69)$$

was man leicht durch partielle Integration unter Beachtung der Nebenbedingung Gl.(68) verifiziert. Für eine numerische Behandlung ist jedoch die Gl.(67) mit Nebenbedingung geeigneter, als die Gl.(69). Man kann sie näherungsweise lösen wenn man  $\tilde{g}$  durch eine symmetrische Funktion ersetzt, die den Nebenbedingungen genügt und von einem oder mehreren Parametern  $\alpha, \beta \dots$  abhängt und dann das Abweichungsquadrat:

$$\left\{ \int_{-\beta a/2}^{+\beta a/2} \left[ C + |B_{10}| \sin \varphi \cdot \cos \frac{\pi}{a} x - \int_{-\beta a/2}^{+\beta a/2} P(x-x') \tilde{g}(x'; \alpha, \beta \dots) dx \right]^2 dx \right\} \quad (70)$$

Bei vorgegebener ( $|B_{01}| \sin \varphi$ ) durch Variation von  $C, \alpha, \beta \dots$  zu einem Minimum macht. Auf die numerische Behandlung soll in einer späteren Arbeit näher eingegangen werden.

b) Die Beugung der  $H_{01}$ -Welle.

Das Potential der einfallenden  $H_{01}$ -Welle an der Stelle  $z=0$  ist mit den oben eingeführten Bezeichnungen:

$$\bar{h}_{10} = G_1^{(s)} = B_{01} \cos \frac{\pi}{b} y. \quad (71)$$

der Variationsbereich der Wellenzahl  $k$ :

$$\frac{\pi}{b} \leq k \leq \pi \left| \left( \frac{1}{b} \right)^2 + \left( \frac{2}{a} \right)^2 \right|. \quad (72)$$

Wir haben in diesem Fall nur das Funktionenpaar  $f_1^{(a)}, g_1^{(s)}$  zu betrachten. Beide Funktionen sind aber im Gegensatz zu dem oben betrachteten Fall von Null verschieden. Man braucht also zur Beschreibung der Beugung der  $H_{10}$ -Welle sowohl Wellen vom magnetischen als auch Wellen vom elektrischen Typus. An der Blende treten Umwandlungen des einen Wellentyps in den anderen auf. Wegen der, durch die Gl.(72) gegebenen Beschränkung des Frequenzbereiches sind aber alle Wellen vom elektrischen Typus inhomogene Wellen.

Wir stellen die Funktionen  $f_1^{(a)}$  und  $g_1^{(s)}$ , die wir im folgenden einfach mit  $f$  und  $g$  bezeichnen, durch die FOURIER-Reihen:

$$\left. \begin{aligned} f &= \sum_{\nu=1}^{\infty} a_{\nu} \sin \frac{2\nu\pi}{a} x \\ g &= \sum_{\nu=0}^{\infty} b_{\nu} \cos \frac{2\nu\pi}{a} x \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

dar. Die zugeordneten Funktionen  $\tilde{f}, \tilde{g}$  haben dann, wegen der Gl.(9) die FOURIER-Entwicklungen:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{f} &= i \sum_{\nu=1}^{\infty} \gamma_{1\nu} a_{\nu} \sin \frac{2\nu\pi}{a} x \\ \tilde{g} &= i \sum_{\nu=0}^{\infty} \gamma_{1\nu} b_{\nu} \cos \frac{2\nu\pi}{a} x \end{aligned} \right\} \quad (74)$$



mit

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{10} &= \sqrt{k^2 - \left(\frac{\pi}{b}\right)^2} \\ \gamma_{1r} &= i \sqrt{\left(\frac{\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{2v\pi}{a}\right)^2 - k^2} \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

Auf die Funktionen  $g, \tilde{g}$  üben wir wie oben, um zu einer für das Folgende zweckmäßigeren Darstellung zu kommen die Translation  $x' = x - a/2$  aus und schreiben wieder  $x$  an Stelle von  $x'$ . Man erhält dann für  $g$  und  $\tilde{g}$  anstelle der Gl. (73) und (74) die FOURIER-Reihen:

$$\left. \begin{aligned} g &= \sum_{v=0}^{\infty} (-1)^v b_v \cos \frac{2v\pi}{a} x \\ \tilde{g} &= i \sum_{v=0}^{\infty} (-1)^v \gamma_{1v} b_v \cos \frac{2v\pi}{a} x \end{aligned} \right\} \quad (76)$$

Aus den Gl. (20) erhält man für die Funktionen  $f$  und  $\tilde{f}$  die Bedingungen:

$$\left. \begin{aligned} f &= -\frac{B}{k} \operatorname{Sin} \frac{\pi}{b} x \quad \text{für } -\alpha a/2 \leq x \leq \alpha a/2 \\ \tilde{f} &= \begin{cases} A \operatorname{Sin} \frac{\pi}{b} (x + a/2) & \text{für } -a/2 \leq x \leq -\alpha a/2 \\ A \operatorname{Sin} \frac{\pi}{b} (x - a/2) & \text{für } \alpha a/2 \leq x \leq a/2 \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

und für die Funktionen  $g, \tilde{g}$ , wenn man die oben durchgeführte Translation beachtet

$$\left. \begin{aligned} g + B_{10} &= \frac{A}{k} \operatorname{Cos} \frac{\pi}{b} x \quad \text{für } -\beta a/2 \leq x \leq \beta a/2 \\ \tilde{g} &= \begin{cases} B \operatorname{Cos} \frac{\pi}{b} (x + a/2) & \text{für } -a/2 \leq x \leq \beta a/2 \\ B \operatorname{Cos} \frac{\pi}{b} (x - a/2) & \text{für } \beta a/2 \leq x \leq a/2 \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

mit  $\beta = (1 - \alpha)$ . Subtrahiert man von der Funktion  $\tilde{f}$  die antisymmetrische und stetige Funktion  $Au$  mit:

$$u = \begin{cases} \operatorname{Sin} \frac{\pi}{b} (x + a/2) & \text{für } -a/2 \leq x \leq -\alpha a/2 \\ -\frac{2x}{\alpha a} \operatorname{Sin} \left( \beta \frac{a}{b} \frac{\pi}{2} \right) & \text{für } -\alpha a/2 \leq x \leq \alpha a/2 \\ \operatorname{Sin} \frac{\pi}{b} (x - a/2) & \text{für } \alpha a/2 \leq x \leq a/2 \end{cases} \quad (79)$$

dann ist die Funktion:

$$\tilde{f} = \tilde{f} - Au = 0 \quad \text{für } \begin{cases} -a/2 \leq x \leq -\alpha a/2 \\ \alpha a/2 \leq x \leq a/2 \end{cases} \quad (80)$$

und muß wegen der geforderten Stetigkeit von  $\tilde{f}$  für  $x = \pm \alpha a/2$  verschwinden. Bilden wir in analoger Weise  $\tilde{g} = \tilde{g} - Bv$  mit:

$$v = \begin{cases} \operatorname{Cos} \frac{\pi}{b} (x + a/2) & \text{für } -a/2 \leq x \leq -\beta a/2 \\ \operatorname{Cos} \left( \alpha \frac{a}{b} \frac{\pi}{2} \right) & \text{für } -\beta a/2 \leq x \leq \beta a/2 \\ \operatorname{Cos} \frac{\pi}{b} (x - a/2) & \text{für } \beta a/2 \leq x \leq a/2 \end{cases} \quad (81)$$

dann ist:

$$\tilde{g} = \tilde{g} - Bv = 0 \quad \text{für } \begin{cases} -a/2 \leq x \leq -\beta a/2 \\ \beta a/2 \leq x \leq a/2 \end{cases} \quad (82)$$

muß wegen der verlangten Stetigkeit von  $\tilde{g}$  für  $x = \pm \beta a/2$  verschwinden. Drückt man nun die durch

die Gl. (73) und (74) bzw. (76) gegebenen Sachverhalte wieder durch die Integralbeziehungen:

$$\left. \begin{aligned} f &= \int_{-a/2}^{+a/2} P(x-x') \tilde{f}(x') dx' \\ g - b_0 &= \int_{-a/2}^{+a/2} P(x-x') \tilde{g}(x') dx' \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

mit

$$P(x-x') = -\frac{2}{a} \sum_{v=1}^{\infty} \frac{\cos \frac{2v\pi}{a} (x-x')}{|\gamma_{1v}|} \quad (84)$$

aus, dann ergibt sich, wenn wir die durch die Gl. (80) und (81) definierten Funktionen in die Gl. (83) einsetzen:

$$\left. \begin{aligned} f - A \int_{-a/2}^{+a/2} P(x-x') u(x') dx' &= \int_{-a/2}^{+a/2} P(x-x') \tilde{f}(x') dx' \\ g - b_0 - B \int_{-a/2}^{+a/2} P(x-x') v(x') dx' &= \int_{-a/2}^{+a/2} P(x-x') \tilde{g}(x') dx' \end{aligned} \right\} \quad (85)$$

Die Funktionen:

$$\left. \begin{aligned} p(x) &= \int_{-a/2}^{+a/2} P(x-x') u(x') dx' \\ q(x) &= \int_{-a/2}^{+a/2} P(x-x') v(x') dx' \end{aligned} \right\} \quad (86)$$

sind durch ihre FOURIER-Reihen gegeben. Sie konvergieren, wie man den Gl. (86) entnimmt, wesentlich rascher als die FOURIER-Reihen der Funktionen  $u$  und  $v$  so daß man bei einer numerischen Behandlung des Problems im allgemeinen mit wenig Gliedern auskommen wird. Beschränken wir nun wieder den Variationsbereich der Variablen  $x$  und  $x'$  in der ersten bzw. zweiten Gl. (83) auf:  $-\alpha a/2 \leq x, x' \leq \alpha a/2$  bzw.  $-\beta a/2 \leq x, x' \leq \beta a/2$  dann erhält man zwei Integralgleichungen für die Funktionen  $\tilde{f}$  und  $\tilde{g}$  allein:

$$\left. \begin{aligned} -B/k \operatorname{Sin} \frac{\pi}{b} x - A p &= \int_{-\alpha a/2}^{+\alpha a/2} P(x-x') \tilde{f}(x') dx \\ A/k \operatorname{Cos} \frac{\pi}{b} x - (B_{10} + b_0) - B q &= \int_{-\beta a/2}^{+\beta a/2} P(x-x') \tilde{g}(x') dx \end{aligned} \right\} \quad (87)$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{f}(x) &= 0 \quad \text{für } x = \pm \alpha a/2 \\ \tilde{g}(x) &= 0 \quad \text{für } x = \pm \beta a/2 \end{aligned} \right\} \quad (88)$$

Damit sind bei vorgegebener Amplitude  $B_{01}$  der einfallenden Welle  $\tilde{f}$  und  $\tilde{g}$  eindeutig bestimmt. Wir können nun aber von den drei komplexen Konstanten  $A, B$  und  $B_{10}$  die in den Gl. (87) auftreten, anstelle von  $B_{10}$  ebenso gut eine der beiden anderen festlegen. Es ist für das Folgende zweckmäßig, die Konstante  $A$  auf eins zu normieren. Es bleibt dann die Amplitude der einfallenden Welle zunächst unbestimmt. Mit der getroffenen Festsetzung für die



stante  $A$  können wir die Gl.(87) wieder mit allen Funktionen  $\bar{g}$  und  $\bar{f}$  befriedigen, was wegen der Eindeutigkeit komplexe Funktionen  $\bar{f}$  und  $\bar{g}$  bei vorgenommenen Normierung ausschließt. Ist  $B$  reell, so folgt aus der ersten Gl. (87), daß auch die konstante  $B$  reell ist. Mit reellem  $B$  und  $\bar{g}$  folgt aus der zweiten Gleichung, daß  $B_{01} + b_0$  reell ist. Da  $\bar{g}$  und  $B$  reell sind, ist wegen Gl.(82) auch  $\bar{f}$  reell. Daraus folgt aber wegen der Gl.(74) und (75), daß  $b_0$  rein imaginär ist. Setzen wir  $B_{01} = i|B_{01}|e^{i\varphi}$ , bei  $\varphi$  der Phasenwinkel zwischen einfallender und reflektierter Welle ist, dann folgt aus dem Verwinden des Imaginärteils von  $B_{01} + b_0$ :

$$B_{10} \cos \varphi = -|b_0| \quad (89)$$

und wir erhalten wieder wie oben

$$R \equiv \frac{|b_0|}{|B_{10}|} = -\cos \varphi. \quad (90)$$

Die getroffenen Festsetzungen erhalten schließlich die Integralgleichungen die Gestalt:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{B}{k} \operatorname{Sin} \frac{\pi}{b} x - p(x) &= \int_{-\alpha a/2}^{+\alpha a/2} P(x-x') \bar{f}(x') dx' \\ -\frac{1}{k} \operatorname{Cos} \frac{\pi}{b} x + B q(x) - |B_{10}| \sin \varphi &= - \int_{-\beta a/2}^{+\beta a/2} P(x-x') \bar{g}(x') dx, \end{aligned} \right\} \quad (91)$$

denen noch die Nebenbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \bar{f}(x) &= 0 \quad \text{für } x = \pm \alpha a/2 \\ \bar{g}(x) &= 0 \quad \text{für } x = \pm \beta a/2 \end{aligned} \right\} \quad (92)$$

Setzen. Mit den Gl.(91) u. (92) haben wir das Problem der Beugung der  $H_{01}$ -Welle auf zwei symmetrische FREDHOLMSche Integralgleichungen erster Art zurückgeführt, die durch die gemeinsame Konstante  $B$  gekoppelt sind. Die Konstante  $B$  und die Funktion  $f(x)$  sind durch die erste Gl.(91) zusammen mit der Nebenbedingung erste Gl.(92) eindeutig bestimmt. Ist die Konstante  $B$ , die natürlich von der Wellenzahl  $k$  abhängt bekannt, so ist durch die zweite Gl.(91) mit der Nebenbedingung zweite Gl.(92)  $|B_{10}| \sin \varphi$  und  $\bar{g}(x)$  bestimmt, und damit die komplexe Amplitude  $B_{10}$  der einfallenden Welle und das zugehörige Feld der Beugungswellen.

#### Zusammenfassung.

Das elektromagnetische Feld in einem Hohlrohr läßt sich aus zwei skalaren „Potentials“  $e$  und  $h$  ableiten. Wir können sie in die Potentiale  $\vec{e}$  und  $\vec{h}$  der einfallenden Wellen und die Potentiale  $\vec{e}$  und  $\vec{h}$  von Beugungswellen zerlegen, die symmetrisch von der Blende ausgehen. Zur Bestimmung des Wellenfeldes im Rohr genügt es, die Grenzwerte dieser Potentiale in der Blendenebene zu betrachten. In einer

früheren Arbeit [1], deren Ergebnisse im ersten einleitenden Abschnitt zusammengefaßt sind, wurden zur Bestimmung dieser Grenzwerte für den allgemeinen Fall beliebiger Rohrquerschnitte und Blendenformen notwendige und hinreichende Bedingungen angegeben.

Im zweiten Abschnitt werden diese Bedingungen auf unseren Fall einer symmetrischen Schlitzblende im rechteckigen Rohr spezialisiert. Es zeigt sich, daß das ursprüngliche zweidimensionale Problem in eine Folge eindimensionaler Probleme zerfällt.

Im dritten Abschnitt wird das homogene Problem betrachtet, d. h. der Fall, daß keine einfallende Welle vorhanden ist, und gezeigt, daß dann nur für die spezielle Werte der Wellenzahl  $k = \frac{n\pi}{b}$  eine von Null verschiedene Lösung existiert. Damit ist die Eindeutigkeit des inhomogenen Problems für  $k \neq \frac{n\pi}{b}$  dargetan. Die Diskussion des homogenen Problems zeigt, daß  $E_{mn}$ -Wellen bei ihrer Grenzfrequenz mit beliebiger Amplitude im Rohr mit Blende vorhanden sein können,  $H_{mn}$ -Wellen für  $m \neq 0$  dagegen bei ihrer Grenzfrequenz im Rohr nicht existieren können. Die  $H_{0n}$ -Wellen zeigen ein singuläres Verhalten. Sie sind im Rohr mit Blende, bei ihrer Grenzwellenzahl  $k = \frac{n\pi}{b}$  mit beliebiger Amplitude möglich, zusammen mit einem charakteristischen Feld inhomogener Wellen elektrischen und magnetischen Typs. Es wird eine Integralgleichung zur Bestimmung dieses Wellenfeldes angegeben.

Im vierten Abschnitt wird schließlich das inhomogene Problem unter der Beschränkung auf die beiden praktisch wichtigsten Fälle behandelt, daß eine  $H_{10}$ - oder  $H_{01}$ -Welle einfällt in einem Frequenzbereich, bei dem diese Wellen die einzigen homogenen Wellen ihres Symmetrietyps sind. Im ersten Fall sind in der Beugungswelle nur Wellen vom magnetischen Typus vorhanden. Es wird eine symmetrische FREDHOLMSche Integralgleichung erster Art zur Bestimmung des „Potentials“ dieses Wellenfeldes angegeben und ein Verfahren zu ihrer näherungsweise Lösung angedeutet. Im Falle einer einfallenden  $H_{01}$ -Welle sind in der Beugungswelle sowohl Wellen vom elektrischen als auch magnetischen Typus enthalten. Das Beugungsproblem führt in diesem Falle auf zwei symmetrische FREDHOLMSche Integralgleichungen erster Art, die durch eine gemeinsame Konstante gekoppelt sind.

#### Anmerkung bei der Korrektur:

In einer folgenden Arbeit (in dieser Zeitschrift im Druck) wird ein für alle Werte des Verhältnisses Schlitzbreite zu Rohrweite ( $\alpha$ ) rasch konvergentes Rekursionsverfahren zur Lösung der Integralgleichung (69) angegeben. Das gleiche Verfahren läßt sich auch zur Lösung der Integralgleichungen (91) anwenden.

**Literatur.** [1] MÜLLER, R.: Z. Naturf. 5a, 617 (1950). — [2] Enzykl. Math. Wiss. Bd. II, 3, S. 1237.

Dozent Dr. ROLF MÜLLER, München 13, Adelheidstr. 10.



## Berichte.

### Apparative Fortschritte in der Infrarot-Spektroskopie.

Von ERNST LIPPERT, Stuttgart.

(Fortsetzung und Schluß aus Heft 10.)

#### 10. Wellenlängen-(Frequenz-)Eichung.

Zur Wellenlängen-Eichung von Prismen-Spektrometern kann man Emissionslinien und Absorptionsbanden benutzen, deren Wellenlängen mit Gitter-Spektralapparaten gemessen worden sind. Emissionslinien von genügender Intensität gibt es jedoch nur im nahen IR. Um von der Notwendigkeit befreit zu werden, bei jeder Nacheichung eine Reihe von

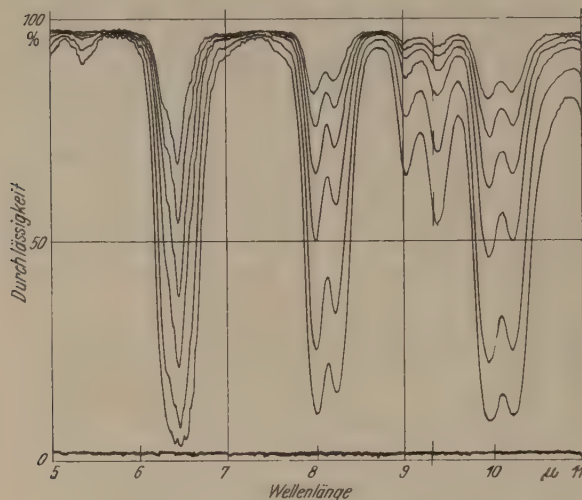


Abb. 9. Prüfung des LAMBERTSchen Gesetzes.  $\text{CCl}_4$ , flüssig. Schichtdicken 0,058, 0,094, 0,152, 0,252, 0,521, 0,933 mm<sup>2</sup>.

Metalldampf- und Edelgaslampen nacheinander in das Spektrometer einzubauen, sind auch im nahen IR geeignete Absorptionsbanden an die Emissionslinien angeschlossen worden. Als geeignet sind dabei alle Banden zu bezeichnen, die eine schmale, spitze Form zur genauen Feststellung ihrer Frequenzlage besitzen. Die Substanzen sollen leicht zu beschaffen und zu reinigen sein. Im nahen IR benutzen deshalb MECKE und OSWALD [79] Chloroform, Benzol und Trichloräthylen, im mittleren IR benutzen PLYLER, GAILAR und WIGGINS [80] 1,2,4-Trichlorbenzol, Polystyrol und vor allem  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und andere niederatomige Gase wegen ihrer großen Zahl scharfer und dichtliegender Banden und Linien<sup>1</sup>. Eine zur Registrierung des  $\text{NH}_3$ - und  $\text{CO}_2$ -Spektrums ausreichende Extinktion erhält man nach PISTERA [81] bereits mit etwas  $\text{NH}_4\text{CO}_3$  in einer 10 cm Gasküvette auf Grund seines Zersetzungsdruckes. Weitere Literaturhinweise geben BOYD und THOMPSON [82].

Eine bekannte Methode, wie man die Eichkurve praktisch aufstellt, ist von MARTIN [83] eingehend beschrieben.

Für Apparate geringerer Auflösung kann man die Eichkurve sowohl aus der Dispersion des Prismas be-

rechnen (ROSS und LITTLE [84]) als auch durch eine Interpolationsformel analytisch darstellen (McKINNEY und FRIEDEL [85], GUY und TOWLER [86]). Die zuletzt genannten Autoren berücksichtigen auch die Temperaturabhängigkeit der Dispersionskurve.

Aus experimentellen Gründen besitzen die Spektrometer meist lineare Wellenlängen- $(\lambda)$ -Skalen. Die Auswertung erfolgt aber aus theoretischen Gründen oft in Frequenzen (Wellenzahlen  $\nu$ ). Für die name lose Einheit  $\text{cm}^{-1}$  der Wellenzahlen ist die Bezeichnung KAYSER vorgeschlagen worden:  $1 \text{ cm}^{-1} = 1 = 1/\lambda_{\text{vac}}$  (CANDLER [87]).

#### 11. Intensitäts-Eichung und -Messung.

Zur Intensitäts-Eichung variiert man die Extinktion  $E$  durch Veränderung der Schichtdicke  $d$  und Konzentration  $c$  von solchen Stoffen, für deren Spektren das LAMBERT-BEERSche Gesetz  $E = \epsilon c d$  erfüllt ist, namentlich Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan. Als Beispiel zeigt Abb. 9 eine Intensitätseichung am Perkin-Elmer Mod. 2.

Die genaue Intensitäts-Eichung ist von großer Bedeutung bei der Bearbeitung von quantitativen und qualitativen analytischen Problemen sowie bei der Berechnung von mitschwingenden Ladungen und Bindungsmomenten (LÜTTKE [3], LIPPERT und MECKE [88]).

Intensitätsmessungen können durch verschiedenen Faktoren verfälscht werden, deren Elimination oder Kompensation Gegenstand zahlreicher Arbeiten ist. JAFFE [89] mißt den Brechungsindex von Flüssigkeiten im IR nach einer goniometrischen Methode bei geradem Strahlengang mit einem Etalon und zwei hohlen Halb-Prismen. Diese Messungen sind nicht nur für die Auswertung von Intensitätsmessungen, sondern auch für die Genauigkeit der Messung selbst von Wichtigkeit, da durch den Brechungsindex der Proben die Abbildungsverhältnisse im Apparat beeinflusst werden. EBERHARDT [90] und AMAT [91] behandeln den Einfluß der Spaltbreiten, OPLER [92] korrigiert Untergrund-Verfälschungen durch Streulicht und COLE und ROBINSON [93] sowie ROBINSON [94] berechnen den Fehler bei IR-Konzentrationsbestimmungen. Den Einfluß von gaskinetischen Stößen auf Bandenintensitäten untersuchen WELSH, CRAWFORD, McDONALD und CHISHOLM [94a]. Eine zusammenfassende Arbeit über die Genauigkeit von IR-Intensitätsmessungen stammt von MARTIN [95]. Eine spektrophotometrische Methode zur quantitativen Analyse von Mischungen aus mehreren Komponenten bei kleinen Abweichungen vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz beschreiben BRATTAIN, RASMUSSEN und CRAVATH [96]. Über Ausführung und Anwendung von Intensitäts-Messungen im nahen IR berichten MECKE [97]. Über spezielle, nicht spektrophotometrische Methoden zur quantitativen Analyse von Gemischen s. u. Ein graphisches Rechengesetz zur Berechnung von  $\epsilon$  aus  $J$  beschreiben G. L. WEISSLER u. a. [151].

<sup>1</sup> Die Absorptionsspektren dieser Substanzen finden sich in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl., dritter Ergänzungsband. Vgl. auch L. W. MARRISON: J. Sci. Instr. 29, 233 (1952).

<sup>2</sup> Aus dem Institut f. physikal. Chemie der Univ. Freiburg i. Br. freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Herrn Prof. Dr. R. MECKE.



### 12. Küvetten und Probenvorbereitung.

Die Meßgenauigkeit eines Spektro-Photometers ist am größten, wenn die Lichtintensität durch die

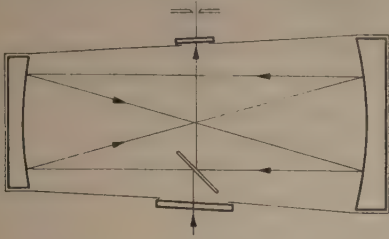


Abb. 10. Schnitt durch eine 1 m-Gasküvette, schematisch.  
(Hersteller: Perkin-Elmer.) [100]

Probe zwischen 20 und 60% geschwächt wird. Erfahrungsgemäß hat man, um in diesem Bereich messen zu können, bei reinen festen oder flüssigen organischen Verbindungen im mittleren IR eine Schichtdicke von wenigen  $\mu$  zu wählen. Bei Oberschwingungen, bei denen die Extinktion i. a. infolge der höheren

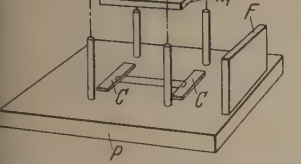


Abb. 11. Flüssigkeitsküvette für das mittlere IR (LORD, McDONALD und MILLER [33]).  
P zum Gerät passende Grundplatte, Fußplatte zum Senkrechtstellen,  $W_1$ ,  $W_2$  Fensterplatten, C Unterlage aus dünnem Gummi oder kräftigem Papier, D und H Bohrungen etwa 0,8 mm  $\varnothing$  über den äußersten Stellen in der Abstandsfolie S, deren Dichtung durch Amalgamierung und durch Kopf-Schraube erfolgt. B Leisten, N Muttern.

linien eine Extrapolation erforderlich, also jeweils eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Drucken. Es gibt daher Unter-

druck-Küvetten mit Lichtwegen bis zu 1 km Länge (HERZBERG [98]) sowie Überdruck-Küvetten (SMITH und CREITZ [99], GÄNSWEIN und MECKE [99a]) und Gasküvetten variabler Länge (WHITE 1942 [100]). Die langen Lichtwege der Überdruck-Küvetten werden durch wiederholte Reflexion erreicht. Ein Beispiel ist die 1 m-Gasküvette der Abb. 10.

Bei Flüssigkeitsküvetten für das mittlere IR (COGGESHALL [101], COLTHUP [102]) begegnet man der großen Schwierigkeit der Herstellung und Messung

von Schichtdicken von wenigen  $\mu$ . (PESTER und LITSCHAUER [102a]). Die Schichtdicke muß über den ganzen Querschnitt konstant und genauer als auf 1% bekannt sein, will man  $\epsilon$  auf 1% genau messen. Den gleichmäßigen Abstand erzeugt man meist durch eine Metallfolie bekannter Stärke, gegen die die Fensterplatten angepreßt werden. Abb. 11 zeigt ein Beispiel für die gebräuchlichsten Typen. Bei anderen Konstruktionen ist die Folie mit den Fensterplatten fest verkittet, und die Substanz wird durch eine feine Öffnung eingepreßt, während die Luft aus einer anderen Öffnung entweichen kann.

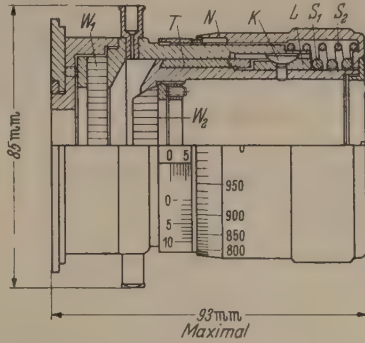


Abb. 12. Flüssigkeitsküvette variabler Schichtdicke (COATES [103], Hersteller: Perkin-Elmer).  
Der festen Fensterplatte  $W_1$  steht die Platte  $W_2$  gegenüber, die sphärisch im Kolben gelagert und daher leicht parallel zu  $W_1$  zu stellen ist. Die Teflon-(Polytetrafluoräthylen-)Dichtung bewirkt gleichzeitig leichtes Gleiten, während K und L das Mitdrehen des Kolbens mit der Mikrometer-Mutter bzw. das Wackeln des Kolbens verhindern. Die Federn  $S_1$  und  $S_2$  schützen die Fenster vor zu starkem Druck bzw. beseitigen den toten Gang des Mikrometer-Gewindes, das auf 0,001 mm einstellbar ist.

Hierbei muß man den Vorteil gleichbleibender Schichtdicke mit dem Nachteil umständlicher Reinigungen und der Unmöglichkeit, die Fensterinnen-seiten nachpolieren zu können, bezahlen. Es gibt auch Küvetten variabler Schichtdicke (5 mm—10  $\mu$ ) mit Mikrometer-Schichtdickenablesung (Abb. 12), die alle Vorzüge in sich vereinigen, deren Herstellung aber kostspielig ist (COATES [103], DALY [104], HOLDEN, TAYLOR und JOHNSTON [105] (auch für tiefe Temperaturen), WHITE [106]). Falls die Fensterplatten nicht aufgekittet sind, soll sich um die Küvette

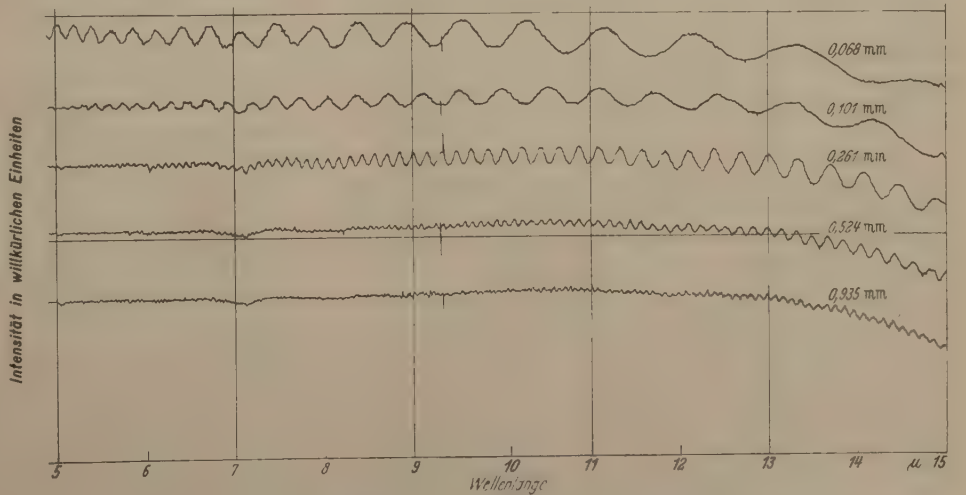


Abb. 13. Bestimmung der Schichtdicken leerer Küvetten. Aus den registrierten Interferenzen berechnet man die Schichtdicke  $d$  nach der Gleichung

$$\frac{1}{d} = \frac{2}{n} \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)$$

wenn  $n$  die Anzahl der Minima zwischen zwei Maxima  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  bedeutet\* [Ann. 2 Seite 434].



herum ein zweiter Raum befinden, in dem sich die gleiche Flüssigkeit befindet wie im Meßraum, um Änderungen der Zusammensetzung der Probe infolge Undichtigkeit abzufangen.

Die genaue Messung kleiner Schichtdicken geschieht entweder durch Wägung der Küvette in leerem und mit Hg gefülltem Zustand, oder genauer interferometrisch (SUTHERLAND und WILLIS [107], JAFFE und JAFFE [108], SMITH und MILLER [109]). Die Interferenzen registriert man und berechnet die Schichtdicke aus dem Wellenlängen-Abstand der Interferenz-Maxima. Abb. 13 zeigt als Beispiel Messungen mit dem *Perkin-Elmer* Mod. 21.

Flüssigkeitsküvetten von 20 cm und länger, wie sie im nahen IR benötigt werden, kann man dem HANSENSCHEN Gesetz von minimalen Volumen entsprechend eine möglichst substanzsparende Form geben [110].

Eine Mikroküvette für biologische Zwecke beschreibt WOLLMAN [111].

Bei Zimmertemperatur feste Substanzen werden bevorzugt in gelöstem Zustand gemessen. Schwer lösliche feste Körper kann man in NaCl einschmelzen oder pulvern und in Nujol (Mischung höherer Paraffine, das „Paraffin“ der Medizin) einbetten. Im Gebiet der CH-Valenzschwingung ( $3\mu$ ), wo Nujol selbst stark absorbiert, sind mit Erfolg Perchlorbutadien (Lieferquelle: Dr. A. Wacker, München) sowie verschiedene Perfluor-Kohlenwasserstoffe (Lieferquelle: *Perkin-Elmer*) verwendet worden (ROSENS [112]). Dünne Proben fester Körper kann man im übrigen durch Sedimentation, Eindampfen von Lösungen, Sublimation oder Schmelzen herstellen, wenn sie sich nicht schneiden, walzen, oder pulvern und pressen lassen (HOLLIDAY [113], HUNT, WISHERD und BONHAM [114], SCHIEDT und REINWEIN [115]). Wegen der größeren Wellenlängen im IR ist die optische Qualität im Sichtbaren nicht von Belang. Die Dicke solcher Filme mißt man durch Interferenz (TOLANSKY [116]), speziell mit einem MICHELSON-Interferometer (BOVEY [117]), oder aber durch Absorption von  $\beta$ -Strahlung. Die Schwächung der  $\beta$ -Strahlung ist nur vom Verhältnis Masse : Fläche abhängig, aber nicht von der Natur der Substanz. PETERSON und DOWNING [118] benutzen als  $\beta$ -Strahlenquelle  $\text{BaC}^{140}\text{O}_3$  und bestimmen die  $\beta$ -Absorption durch Messung der Entladungszeit des Films nach der Bestrahlung mit Hilfe eines Quarzfaden-Elektrometers.

Im übrigen läßt sich der Extinktionskoeffizient von festen und flüssigen Stoffen auch aus dem in Reflexion gemessenen komplexen Brechungsexponenten bestimmen (SIMON [119]). Die modernen handelsüblichen Apparate sind daher auch mit dem für Reflexionsmessungen erforderlichen Zubehör ausgerüstet (OLDHAM [120]).

Die Temperaturen der Proben kann man für Untersuchungen im nahen IR variieren und einstellen, indem man eine Thermostatenflüssigkeit um die langen, zylindrischen Küvetten fließen läßt. Diese Methode läßt sich wegen der kleineren Schichtdicken nicht auf Messungen an flüssigen oder festen Stoffen im mittleren IR übertragen. Deshalb sind spezielle Hoch- und Tieftemperaturküvetten entwickelt worden.

Eine bis zu  $270^\circ\text{C}$  elektrisch heizbare Küvette mit thermoelektrischer Temperatur-Messung beschreiben BROWN und HOLLIDAY [121]. Die Temperaturabhängigkeit der Absorption einiger Gläser im Bereich  $20 \dots 1400^\circ\text{C}$  haben CZERNY und GERZEL untersucht ([78], [149]).

Einen hochtemperatur-beständigen Kitt für NaCl und Pyrex geben SIMARD und STEGER [122] an. Die *Fa. Perkin-Elmer* liefert eine heizbare Horizontale Küvette, die mit Hilfe zweier um  $45^\circ$  geneigter Spiegel in den Meßstrahl normaler Geräte eingebracht werden kann und z. B. die Temperaturabhängigkeit von Polymerisations-Vorgängen messend zu verfolgen gestattet.

Den Tieftemperatur-Küvetten ist gemeinsam, daß sich die Probe bzw. die eigentliche Küvette im Vakuum befindet und mittels eines Kupferblockes oder eines anderen gut wärmeleitenden Metalls auf der Temperatur etwa des flüssigen Stickstoffs gehalten wird. Das Vakuum-Gefäß trägt IRdurchlässige Fenster (vgl. BOVEY [123], WALSH und WILLIS [124]). Eine besonders einfache Konstruktion, die allerdings nur für

Reflexions-Messungen an festen Körpern geeignet ist, zeigt Abb. 14.

Insgesamt läßt sich heute der Bereich  $35^\circ\text{K}$  bis  $1000^\circ\text{K}$  überbrücken. Weitere Einzelheiten findet man bei LORD, McDONALD und MILLER [33].

Die Küvettenfenster sollten immer aus dem gleichen Material wie das Prisma bestehen, um die Eigenabsorption des Fenstermaterials auszuschalten. Das Fenstermaterial muß aber auch einen geringen Brechungsindex besitzen, um Reflexionsverluste zu vermeiden. Deshalb wird z. B. im Gebiet  $30\mu$  bis  $40\mu\text{KJ}$  benutzt, obwohl es bei  $40\mu$  weniger durchlässig ist als CsBr oder KRS-5 und daher in diesem Bereich nicht als Prismenmaterial verwendet wird. Die Herstellung von Fensterplatten, also das Spalten von Kristallen, Abrunden von Platten, Polieren, Prüfen auf Keilwinkel usw. mit labormäßigen Hilfsmitteln wird eingehend von LORD, McDONALD und MILLER [33] beschrieben.

Auch wegen der Gefahr chemischer Zersetzung ist die Herstellung der Küvettenfenster aus dem Prismenmaterial nicht immer möglich. Wie man Saphir, der nicht hygroskopisch und bis  $5\mu$  durchlässig ist, auf Glas kittet, beschreiben TAPERRE und Mitarbeiter [125].

Widerstandsfähige Glasküvetten für das nahe IR liefert die *Fa. Hellma*, Müllheim (Baden).

Eine Küvette aus Fluorpolymeren haben KIRBY, SMITH und JONES [127] hergestellt.

Zur Untersuchung wäßriger Lösungen (GORE, BARNES und PETERSEN [128]) benutzt man bis  $9\mu$   $\text{CaF}_2$ . Im langwelligeren IR ist das nicht ganz wasserbeständige Bleichlorid oder das Silberchlorid, das aber zu weich ist, als daß man gleichmäßig definierte Schichtdicken erzielen könnte, am gebräuch-

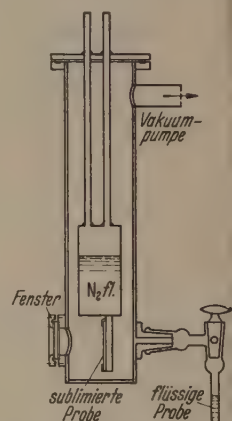


Abb. 14. Tieftemperatur-Küvette für Reflexionsmessungen an sublimierten festen Körpern. Der innere Teil mit fl.  $\text{N}_2$  und dem Probenhalter wurde nach erfolgter Sublimation um  $180^\circ$  geschwenkt (SIMON und McMAHON [126]).



hsten. Die Abdichtung von Küvetten mit wäßrigen Lösungen geschieht durch Selen-Filme (ANDERSON, ANDERSON und KRAKOWSKI [129]).

Wasser bietet als Lösungsmittel dadurch noch eine weitere Schwierigkeit, daß es selbst stark im IR absorbiert, und zwar namentlich bei 3300, 1640 und 1000 cm<sup>-1</sup>. Wie Abb. 15 zeigt, läßt sich diese Schwierigkeit durch zusätzliche Messung mit D<sub>2</sub>O als Lö-

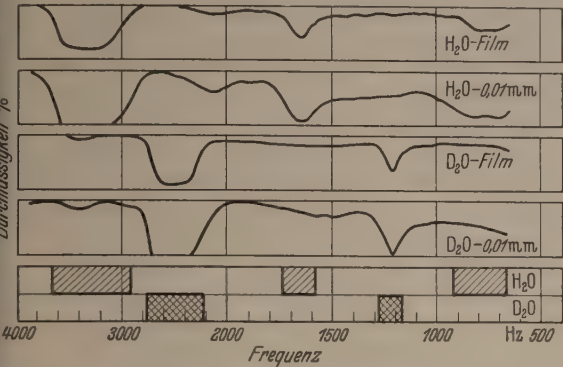


Abb. 15. H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel. Absorptionsspektren bei einer Schichtdicke von 0,01 mm und bei sehr geringer Schichtdicke („Film.“). Nach GORE, BARNES und PETERSEN [128]. Vgl. auch CURCIO und PETTY [131].

gungsmittel beheben, da die Absorptionsgebiete von D<sub>2</sub>O gerade an den Stellen liegen, an denen H<sub>2</sub>O relativ schwach absorbiert.

Die zu verwendenden Lösungsmittel dürfen nicht nur nach den Gesichtspunkten der Durchlässigkeit, der Billigkeit und der Löslichkeit der Substanz aus- gewählt werden, sondern sie müssen außerdem in- different bezüglich aller funktionellen Gruppen des

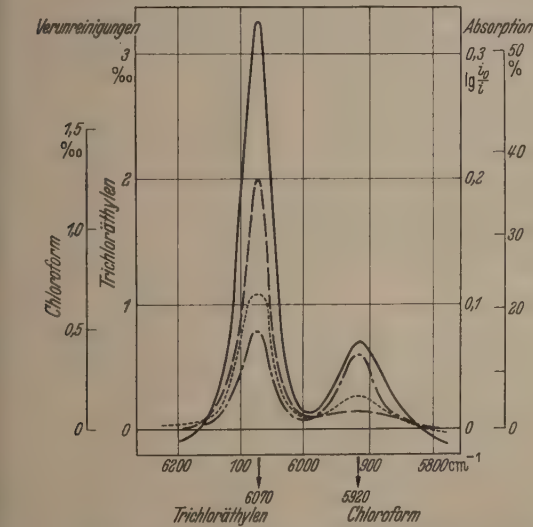


Abb. 16. Reinheitsprüfung von CCl<sub>4</sub> auf Verunreinigungen an CHCl<sub>3</sub> und HCl<sub>3</sub> (OSWALD und MECKE [132]). Schichtdicke  $d = 20$  cm;  $t = 20^\circ$  C; die verschiedenen Spektren entsprechen den verschiedenen Destillations- fraktionen. Angaben in Promille.

gelösten Moleküls sein und dürfen keine störenden Verunreinigungen besitzen. An die Lösungsmittel ist daher immer die Forderung höchster Reinheit zu stellen. Über Reinigung von Lösungsmitteln siehe PESTEMER [130]. Den Reinheitsgrad der Lösungs- mittel prüft man IRspektroskopisch (Abb. 16) [132].

13. Spiegelmikroskope.

Zur Untersuchung von kleinsten Substanzmengen benutzt man im IR wie im UV das Reflexionsmikro-

skop von BURCH (THOMPSON [41]). Abb. 17 zeigt eine mikrospektroskopische Ausrüstung für IR-Spektro- meter. Die Verwendung eines Hohlspiegel-Mikro- skops ermöglicht die Einstellung mit sichtbarem Licht, da keine Farbfehler auftreten.

Die apparative Entwicklung ist auf diesem Gebiet leistungsfähiger als die praktischen Möglichkeiten der Probenvorbereitung. Ein Kristall von nur 10<sup>-7</sup> g ließe sich bereits spektroskopieren (BLOUT und BIRD [133], WOOD [134]). Bei Messungen mit dem Spiegel- mikroskop ist jedoch auf eine mögliche Erwärmung der Probe infolge der großen Energiekonzentration zu achten (COLE u. JONES [134a]).

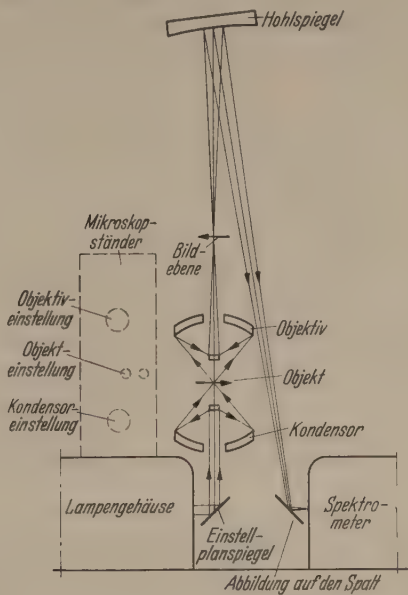


Abb. 17. Mikrospektroskopische Ausrüstung (Spiegelmikroskop) für Perkin-Elmer IR-Spektrometer nach BLOUT, BIRD und GREY [135].

14. Polarisiertes IR.

Zur Untersuchung der Orientierung von einzelnen Bindungen, funktionellen Gruppen oder Molekülen in festen Körpern verwendet man polarisiertes Licht (vgl. hierzu AMBROSE, ELLIOT und TEMPLE [136]; THOMPSON [41]; LÜTTKE [3]). Wenn die Proben nicht in Form von Kristallen, Fasern usw. wenigstens in der für mikrospektroskopische Untersuchungen notwendigen Größe vorliegen oder dergestalt nicht leicht erhältlich sind, dann ist es lohnend, daß man die Orientierung der Moleküle durch Polieren oder durch Adsorbieren an geeigneten Oberflächen her- beizuführen versucht (ANDERSON [137]). Messungen mit polarisiertem Licht werden häufig auch in Re- flexion ausgeführt.

Als Polarisatoren werden meist Se-Folien ver- wendet. Ihre Herstellung beschreiben AMES und SAMPSON [138]: Auf eine Platte wird ein dünner Film Polyvinylformaldehyd (Formvar) aus einer 3%igen Dioxan-Lösung niedergeschlagen. Se wird aufge- dampft. Formvar wird mit Dioxan wieder aufgelöst. Die verbleibende ca. 4  $\mu$  dicke Se-Schicht polarisiert unter 65° einfallendes Licht zu 98% bei einer ver- bleibenden Intensität von 45%. — Silberchlorid als Polarisator ist zwar weniger leicht zerbrechlich, aber zeigt Streuverluste, ist chemisch reaktionsfähig und empfindlich gegen kurzwelliges Licht. Zur Polari-



sation bis  $40\ \mu$  verwenden LAGEMANN und MILLER [139] KRS-5.

### 15. Der Spektrenkomparator von DALY.

Der Oszillograph wird dann an Stelle des Tintenschreibers als Anzeigegerät verwendet, wenn es sich um die Untersuchung zeitlich veränderlicher Spektren handelt. Ein Beispiel hierfür ist der sogenannte Spektren-Komparator von DALY [104] (Abb. 18). Dieser Apparat dient der quantitativen Analyse. Er unterscheidet sich von den registrierenden Spektrophotometern dadurch, daß der Vergleichsstrahlengang nicht durch eine Blende, sondern durch eine Vergleichslösung geschwächt wird. Der Intensitätsunterschied zwischen Meßstrahl und Vergleichsstrahl

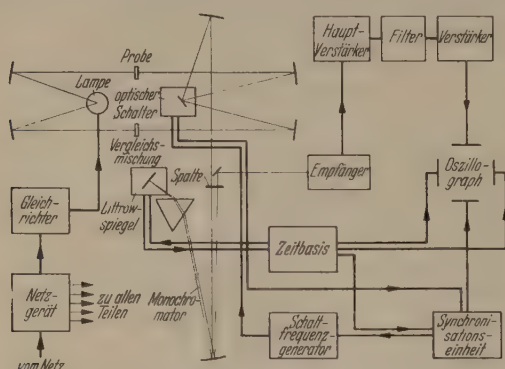


Abb. 18. Spektrenkomparator von DALY [104], schematisch. Arbeitsbereich: Photozellen-Gebiet.

bewirkt über Empfänger und Verstärker einen Vertikalausschlag des Lichtpunktes auf dem Oszillographenschirm.

Die Zeitbasis ist an den LITROW-Spiegel des Monochromators gekoppelt, wodurch jeder Horizontalauslenkung eine bestimmte Wellenlänge entspricht. Durch automatisches Hin- und Herschwenken des LITROW-Spiegels läuft das Spektrum mehrere Male pro Sekunde über den Schirm.

Zur Durchführung quantitativer Analysen hat man nun solange die Konzentration in der Vergleichsküvette durch Zugabe bekannter Mengen der Komponenten der Mischprobe zu variieren, bis der Oszillograph für keine Wellenlänge mehr einen Vertikalausschlag zeigt. Wenn das der Fall ist, sind die „Fingerabdrücke“ der beiden Mischungen und damit auch die Mischungen selbst identisch. Dieses Verfahren hat vor allen anderen den Vorzug, daß die Extinktionskoeffizienten nicht additiv zu sein brauchen und man von Abweichungen vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz unabhängig ist.

### 16. Schnellanalysengeräte.

Zur Untersuchung rasch ablaufender chemischer Reaktionen benutzt man Einzelstrahl-Geräte. Man denke sich etwa in Abb. 18 die Reaktion in der Probenküvette ablaufend, den Wechselspiegel auf diesen Strahl festgestellt, den Strahlengang während jedes Prismenrücklaufes unterbrochen und jeden Hin- und Rücklauf auf einem Bild photographiert. Dann hat man auf jedem Bild das Spektrum mit Nulllinie des jeweiligen Zustandes und kann aus den Bildern die Zu- und Abnahme der Reaktionspartner und Art und Menge der Zwischenprodukte feststellen. Unter Verwendung von GOLAY- oder Photozellen als Empfänger

kann man von jedem interessierenden, im nahen oder mittleren UR gelegenen Bereich 20 Spektren von  $3\ \mu$  Breite pro sec machen (WHEATLEY, VINCENT, ROTENBERG und COWAN [140]). Die erforderlichen Wellenlängen-Marken auf den Bildern erhält man hier, ähnlich wie bei der HANSENSchen Methode [141], mit einem Lichtzeiger, der von einem an der Monochromator-Achse befestigten Spiegel gedreht wird.

Zur Untersuchung des zeitlichen Ablaufs von noch schnelleren Reaktionen, für die die Aufnahme-Frequenz von 20 Spektren/sec zu gering ist (z. B. bei Explosionen), verwendet man an Stelle eines Spektrometers einen Spektrographen (AGNEW, FRANKLIN und BENN [142]). In der Fläche, in der das Spektrum ( $0,5$  bis  $25\ \mu$ ) erzeugt wird, stellt man feste Spalte auf, und zwar an den Stellen des Spektrums, an denen die Schlüsselbanden der beteiligten Partner liegen. Das in diese Spalte fallende Licht wird mittels innen verspiegelter Kanäle auf getrennte Empfänger (GOLAY-Zellen) geführt, von denen jeder die Intensität seiner Schlüsselbande und damit die Konzentration des zugehörigen Reaktionsteilnehmers mißt. Die Genauigkeit, mit der man auf diese Weise Reaktionsabläufe messend verfolgen kann, ist damit im wesentlichen auf die Ansprechgeschwindigkeit des Empfängers zurückgeführt.

Mit den zuletzt beschriebenen Methoden kann man nicht nur rasche Reaktionsabläufe, sondern auch die Zusammensetzung von strömenden Flüssigkeiten und Gasen messend verfolgen, die man durch die Meßküvette hindurchströmen läßt.

Um die Konzentration einer einzigen Komponente aus einer Mischung zu überwachen, kann man ein Spektrometer auf eine entsprechende Schlüsselbande einstellen und den Monochromator von der weiterbewegten Registriertrommel abkoppeln.

### 17. Gas-Analysengeräte.

Wenn es sich um die fortlaufende Kontrolle des Partialdruckes stets ein und desselben Gases in einem Gasgemisch handelt, dann ist die Verwendung eines IR-Absorptionsschreibers (URAS) am zweckmäßigsten (SIEBERT [10], Abb. 19; vgl. auch KIVENSON [143]).

Von zwei gleichen Wärmestrahlern gelangt die Strahlung des einen durch die Filterkammer und die Analysenkammer in die eine Meßkammer, die des andern durch die zweite Filterkammer und die Vergleichskammer in die zweite Meßkammer. Beide Strahlengänge werden synchron durch ein Blendenrad periodisch unterbrochen. Die beiden Meßkammern enthalten das im zu untersuchenden Gasgemisch nachzuweisende Gas. Dieses Gas absorbiert nur solche Wärmestrahlung, die innerhalb seiner Ab-

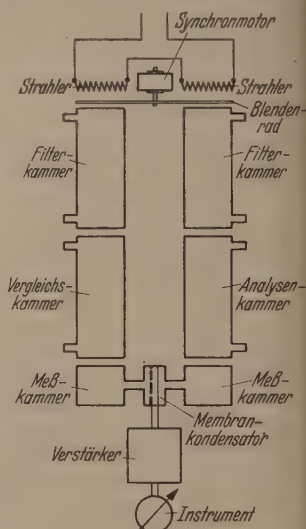


Abb. 19. Ultrarot-Absorptionsschreiber (URAS) der BASF Ludwigshafen (nach SIEBERT [10]).



ptionsbanden gelegen ist. Entsprechend der Absorption tritt eine Erwärmung und damit eine Druck-  
erhöhung des Meßkammergases auf. Die Meßkam-  
ern sind durch einen Membrankondensator von-  
einander getrennt, der auf die Druckdifferenz zwi-  
schen beiden Kammern anspricht. Durch die Analy-  
sekammer wird das zu untersuchende Gasgemisch  
hindurchgeleitet und die wirksame Wärmestrahlung  
entsprechend der Konzentration geschwächt, wäh-  
rend sie durch die mit Luft oder Stickstoff gefüllte  
Vergleichskammer ungeschwächt hindurchgeht. Die  
periodische Erwärmung des Gasinhalts in der hinter  
Analysekammer liegenden Meßkammer erzeugt  
im Membrankondensator Kapazitätsänderungen, die  
Spannungsschwankungen umgesetzt werden. Diese  
werden verstärkt, gleichgerichtet und einem Meßin-

Ein gleichfalls ohne Dispersion arbeitendes Dop-  
pelstrahl-Gerät zur Analyse von Mischungen be-  
schreiben JAMISON, KOHLER und KOPPIUS [144], und  
KOPPIUS [145] (Abb. 20). Es besitzt im Gegensatz  
zum URAS nur eine einzige Lichtquelle. Die Sensi-  
bilisierung des Apparates für eine bestimmte Kompo-  
nente einer Mischung erfolgt durch zwei Lösungen,  
von denen diejenige in der Sensibilisierungs-Küvette  
alle Komponenten enthält, während die Kompen-  
sationsküvette im anderen Strahlengang alle Kompo-  
nenten außer der zu messenden enthält. Die beiden  
Lösungen werden so eingestellt, daß nur eine Kon-  
zentrationenänderung der zu messenden Komponente  
in der Proben-Küvette, die von beiden Lichtbündeln  
durchsetzt wird, einen Einfluß auf die Differenz der  
Intensitäten der beiden Lichtbündel hat.

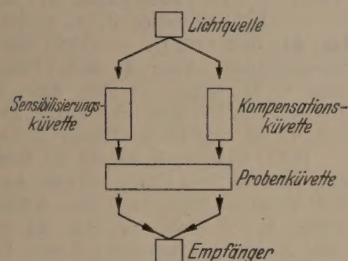


Abb. 20. IR-Analysengerät von KOPPIUS [145], schematisch.

strument zugeführt (Hartmann & Braun-Tinten-  
schreiber). Die Nachweisgrenze des URAS liegt je-  
doch der Art des Gases zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-5}$ . Seine  
Hauptanwendungsgebiete liegen außer in der chemi-  
schen Industrie vornehmlich in der Überwachung  
der Belüftung von Werkräumen und Gruben und in  
der Biochemie.

Tabelle 3. Zur Entwicklung der IR-Spektrophotometrie.

Vergleich von	Stand etwa 1937	Stand heute 1952
Größe und Aufstel- lung des Spektro- photometers	benötigt einen ver- dunkelten, thermo- konstanten Raum im Keller	benötigt einen kleineren Tisch
Anwendung der Spektrophotometer	wenige Apparate, zumeist in physika- lischen Hochschu- linstituten, für Fre- quenzmessungen	mehrere Tau- send, zumeist in den analyt.-org. Laboratorien der chem. Industrie
Herstellung der Spektrophotometer	Einzelstücke aus Institutswerk- stätten	Laufende Ferti- gung in der op- tischen Industrie
Vorgang	Galvanometerab- lesungen Punkt für Punkt	Tintenschreiber oder Oszillo- graph-Anzeige
Voraussetzungen für Messung	Nacht, Ruhe, Windstille	keine ständigen Erschütterungen
Mögliche durch- schnittliche Anzahl gemessener Spektren pro Probe (Tag- und Nacht)	1—3	500 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Eine bekannte chemische Firma in U.S.A. besitzt z. B. 6 Spektro-  
photometer und registriert durchschnittlich wöchentlich 3000 Spektren  
etwa 2 bis 15  $\mu$ .

### 18. Angewandte Infrarot-Spektroskopie heute.

Das Ausmaß der hier beschriebenen apparativen  
Fortschritte in der IR-Spektrophotometrie wird be-  
sonders deutlich, wenn man einen Vergleich zu dem  
Stand vor 15 Jahren zieht (Tab. 3).

Diese Entwicklung der IR-Spektrophotometrie  
wurde wesentlich ermöglicht durch die Fortschritte  
in der Empfänger- und Verstärkertechnik und hat  
ihre Ursache in der Verwendbarkeit der IR-Spektro-  
metrie als analytisches Hilfsmittel, namentlich in der  
organischen Chemie (LÜTTKE [3]). Sie hilft dem Ana-  
lytiker, Zeit und Substanz zu sparen, und zwar be-  
sonders bei der Analyse von Gemischen, die chemisch  
und physikalisch schwer zu trennen sind (STARR und  
LANE [146]). Bereits ein einziges Spektrum läßt  
Schlüsse zu auf die Konstitution einer Verbindung,  
besonders auf Art und Stellung von Substituenten  
oder auf die Konzentration und Reinheit einer festen,  
flüssigen oder gasförmigen Probe.

Zur rascheren Auswertung der Spektren sind  
Übersichten über die Frequenzen der charakteristi-  
schen Banden spezieller funktioneller Gruppen auf-  
gestellt worden (COLTHUP [147]). Die Bereiche, in  
denen diese charakteristischen Frequenzen liegen,  
überdecken sich jedoch mehrfach. Von LIPPERT [148]  
sind deshalb zweidimensionale Übersichtsdiagramme  
vorgeschlagen und für einzelne Bandentypen auf-  
gestellt worden, und zwar mit der Bandenintensität  
als zweiter Meßgröße (s. a. LIPPERT und MECKE [88]).

IR-Spektrenkataloge werden herausgegeben und  
laufend ergänzt vom *Am. Petrol. Institut* (Research  
Proj. 44), *Carnegie Inst. Technol.*, Pittsburgh, Pa.,  
und von der Firma *S. P. Sadtler* (2100 Arch Street,  
Philadelphia 3, Pa.). Reichhaltiges IR-Spektropho-  
tometrie-Meßmaterial enthalten die Bände I/2 und  
I/3 der neuen Auflage 1951 des LANDOLT-BÖRNSTEIN.  
MARTIN [148a] schlägt einen umfassenden Katalog  
vor, in welchem die einzelnen Spektren nach den  
Frequenzlagen der intensivsten Banden geordnet sind.

Die in diesem Bericht zitierten Arbeiten stammen  
im wesentlichen aus den letzten 1½ Jahren, aber auch  
von den IR-technischen Arbeiten dieses Zeitraumes  
stellen sie nur eine kleine und willkürliche Auswahl  
dar. Weitere Hinweise auf neuere Arbeiten findet  
man in den jährlichen Fortschrittsberichten von  
GORE (jeweils im Januarheft der *Analytical Che-  
mistry*) und in den Berichten über das Spektroskopi-  
ker-Treffen vom Juni 1951 in Basel [78], [149], von  
der 9. Diskussionstagung der Faraday Soc. 1950 in



Cambridge und von der Frühjahrstagung der Optical Society of America, die im März 1952 in New York stattgefunden hat [150].

Den Herren Prof. Dr. R. MECKE, Dr. W. LÜTTKE und Dr. F. OSWALD danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes und für wertvolle Hinweise.

(Fortsetzung und Schluß des Literatur-Verzeichnisses aus Heft 10.)

- [79] MECKE, R. u. F. OSWALD: Z. Physik **130**, 445 (1951). — [80] PLYLER, E. K. und N. M. GAILAR und Th. A. WIGGINS, J. Research NBS **48**, 221 (1950). — [81] PISTERA, F.: Perkin-Elmer Instrument News **2**, 5 (1951). — [82] BOYD, D. R. J. und H. W. THOMPSON: Trans. Faraday Soc. **48**, 493 (1952). — [83] MARTIN, A. E.: J. Opt. Soc. Am. **41**, 56 (1951). — [84] ROSS, W. L. und D. E. LITTLE: J. Opt. Soc. Am. **41**, 1006 (1951). — [85] MCKINNEY, D. S. und R. A. FRIEDEL: J. Opt. Soc. Am. **38** (1948) S. 222. — [86] GUY, W. und J. H. TOWLER: J. Sci. Instr. **28**, 103 u. 105 (1951). — [87] CANDLER, C.: Nature **170**, 43 (1952). — [88] LIPPERT, E. und R. MECKE: Z. Elektrochemie **55**, 366 (1951). — [89] JAFFE, J. H.: J. Opt. Soc. Am. **41**, 166 (1951). — [90] EBERHARDT, W. H.: J. Opt. Soc. Am. **40**, 172 (1950). — [91] AMAT, G.: C. R. **232**, 1752 (1951). — [92] OPLER, A.: J. Opt. Soc. Am. **40**, 40 (1950). — [93] COLE, R. und D. Z. ROBINSON: J. Opt. Soc. Am. **41**, 560 (1951). — [94] D. Z. ROBINSON, Analytic. Chem. **23**, 273 (1951). — [94a] WELSH, H. L., M. F. Crawford, J. C. F. McDONALD und D. A. CHISHOLM: Phys. Rev. **83**, 1264 (1951). — [95] MARTIN, A. E.: Trans. Faraday Soc. **47**, 1182 (1951). — [96] BRATTAIN, R. B., R. S. RASMUSSEN und A. M. CRAVATH: J. appl. Physics **14**, 418 (1943). — [97] MECKE, R.: Z. Elektrochem. **54**, 38 (1950), Faraday Soc. Disc. **9**, 161 (1950). — [98] HERZBERG, G. und L.: J. Chem. Phys. **18**, 1538, 1551 (1951). — [99] SMITH, F. A. und E. C. CREITZ: Analytic. Chem. **21**, 1474 (1949). — [99a] GÄNSWEIN, P. und R. MECKE: Z. Physik **99**, 189 (1936). — [100] WHITE, J. U.: J. Opt. Soc. Am. **32**, 285 (1942). — [101] COGGESHALL, N. D.: Rev. Sci. Instr. **17**, 343 (1946). — [102] COLTHUP, N. B.: Rev. Sci. Instr. **18**, 64 (1947). — [102a] PESTEMER, M. und B. LITSCHAUER: Monatsh. Chem. **65**, 252 (1935). — [103] COATAS, V. J.: Rev. Sci. Instr. **22**, 853 (1951). — [104] DALY, E. F.: J. Sci. Instr. **28**, 308 (1951). — [105] HOLDEN, R. B., W. J. TAYLOR und H. L. JOHNSTON: J. Opt. Soc. Am. **40**, 757 (1950). — [106] WHITE, J. U.: Rev. Sci. Instr. **21**, 7 u. 629 (1950). — [107] SUTHERLAND, G. B. B. M. und H. A. WILLIS: Trans. Faraday Soc. **41**, 181 (1945). — [108] JAFFE, J. H. und H.: J. Opt. Soc. Am. **40**, 53 (1950). — [109] SMITH, D. C. und E. C. MILLER: J. Opt. Soc. Am. **34**, 130 (1944). — [110] HANSEN, G. und E. MOHR: Spectrochim. Acta **3**, 584 (1948). — [111] WOLLMAN, S. H.: Rev. Sci.

- Instr. **20**, 220 (1949). — [112] ROOSENS, A.: Bull. Soc. Chim. Belg. **59**, 377 (1950). — [113] HOLLIDAY, P.: Nature **168**, 602 (1949). — [114] HUNT, J. M., M. P. WISHERD und L. C. BONHAM: Analytic. Chem. **22**, 1478 (1950). — [115] SCHIEDT, U. und H. REINWEIN: Z. Naturforschung **7b**, 270 (1952). — [116] TOLANSKY, S.: J. Opt. Soc. Am. **41**, 425 (1951). — [117] BOVEY, L. F. H.: J. Opt. Soc. Am. **41**, 836 (1951). — [118] PETERSON, J. H. und J. R. DOWNING: J. Opt. Soc. Am. **41**, 862 (1951). — [119] SIMON, J.: J. Opt. Soc. Am. **41**, 336 (1951). — [120] OLDHAM, M. S.: J. Opt. Soc. Am. **41**, 67 (1951). — [121] BROWN, L. und P. HOLLIDAY: J. Sci. Instr. **28**, 27 (1951). — [122] SIMARD, G. L. und J. STEGER: Rev. Sci. Instr. **17**, 156 (1946). — [123] BOVEY, L. F. H.: J. Opt. Soc. Am. **41**, 381 (1951). — [124] WALSH, A. und J. B. WILLIS: J. Chem. Phys. **18**, 552 (1950). — [125] CRASHMAR, R. P. und Mitarbeiter: J. Sci. Instr. **28**, 208 (1951). — [126] SIMON, J. und H. O. McMAHON: J. Chem. Phys. **20**, 903 (1952). — [127] SMITH, J. S., KIRBY und E. A. JONES, J. Opt. Soc. Am. **39**, 780 (1949). — [128] GORE, R. C., R. B. BARNES und E. PETERSEN: Analytic. Chem. **21**, 382 (1949). — [129] ANDERSON, S. u. W. J. u. M. KRAKOWSKI: Rev. Sci. Instr. **21**, 574 (1950). — [130] PESTEMER, M.: Angew. Chem. **63**, 190 (1951). — [131] CURCIO, J. A. und C. C. PETTY, J. Opt. Soc. Am. **41**, 302 (1951). — [132] MECKE, R. und F. OSWALD: Spectrochim. Acta **4**, 348 (1951). — [133] BLOUT, E. R. und G. R. BIRD: J. Opt. Soc. Am. **41**, 547 (1951). — [134] WOOD, D. L.: Rev. Sci. Instr. **21**, 764 (1950). — [134a] COLE, A. R. H. und R. N. JONES: J. Opt. Soc. Am. **42**, 348 (1952). — [135] BLOUT, E. R., G. R. BIRD und D. S. GREY: J. Opt. Soc. Am. **40**, 304 (1950). — [136] AMBROSE, E. J., A. ELLIOT und R. B. TEMPLE: Proc. Roy. Soc. A **206**, 192 (1951). — [137] ANDERSON, S.: J. Opt. Soc. Am. **39**, 49 (1949). — [138] AMES, J. und A. M. D. SAMPSON: J. Sci. Instr. **26**, 132 (1949). — [139] LAGEMANN, R. T. und T. G. MILLER: J. Opt. Soc. Am. **41**, 1063 (1951). — [140] WHEATLEY, P. J., E. R. VINCENT, D. L. ROTENBERG und G. R. COWAN: J. Opt. Soc. Am. **41**, 669 (1951). — [141] HANSEN, G.: Optik **8**, 425 (1951). — [142] AGNEW, J. T., R. G. FRANKLIN und R. E. BENN: J. Opt. Soc. Am. **41**, 77 (1951). — [143] KIVENSON, G.: J. Opt. Soc. Am. **40**, 112 (1950). — [144] JAMISON, N. C., T. R. KOHLER und O. G. KOPPIUS: Analytic. Chem. **23**, 551 (1951). — [145] KOPPIUS, O. G.: Analytic. Chem. **23**, 554 (1951). — [146] STARR, C. E. und T. LANE: Analytic. Chem. **21**, 572 (1949). — [147] COLTHUP, N. B.: J. Opt. Soc. Am. **40**, 397 (1950). — [148] LIPPERT, E.: „IR-Sp. Absorptionsmessungen über den Einfluß der Molekülstruktur auf die CH-Bindung“ Diss. Freiburg/Br. 1951. — [148a] MARTIN, A. E.: Nature **170**, 20 (1952). — [149] BOLL, Sci. Facc. Chim. Ind., Sondernummer (Bologna, Viale Risorgimento 22). — [150] J. Opt. Soc. Am. **42**, 282 (1952). — [151] WEISSLER, G. L. u. Mitarb. Rev. Sci. Instr. **23**, 209 (1952).

Dr. ERNST LIPPERT, Labor. f. physikal. Chemie der Techn. Hochschule Stuttgart, Wiederholdstr. 15.

## Buchbesprechungen.

Lohr, E.: **Mechanik der Festkörper**. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1952. VIII, 483 S. und 73 Abb. Ganzl. DM 39.60.

Erfahrungsgemäß lernt der Anfänger einen Stoff am nachhaltigsten, wenn er sich gleichzeitig mit der Theorie auch mit deren praktischen Anwendungen beschäftigt. Es erscheint Ref. ein Hauptvorteil des vorliegenden *Physikbuchs* zu sein, daß der Studierende bei dessen Lektüre sich nicht nur ein theoretisches Wissen sondern auch ein praktisches Können aneignet. Daß er daneben auch noch lernt mit Vektoren und Dyaden umzugehen, sei besonders vermerkt. Hervorzuheben ist außerdem, daß an Hand zahlreicher eingestreuter Bemerkungen in etwa sichtbar wird, in welchen langwierigen Bildungsprozessen die Begriffe der Mechanik der Festkörper historisch entstanden sind, und daß diese Disziplin durchaus noch nicht abgeschlossen vor uns liegt.

Es erscheint Ref. aber fraglich, ob es richtig ist, den Studierenden schon am Anfang auf einen — anfechtbaren — erkenntnistheoretischen Standpunkt, der für die in diesem Band gebrachten mathematischen Beziehungen weiterhin keine Rolle spielt, festzulegen und ihn mit Dingen zu konfrontieren, deren Problematik zu erfassen und zu denen selbstkritisch Stellung zu nehmen er doch erst *dann* in der Lage ist, wenn er durch das vorurteilsfreie Studium auf einer höheren Stufe der Erkenntnis angelangt ist. Gemeint mit dieser Bemerkung ist die „kontinuitätstheoretische Grundeinstellung“ des Verf. zu der Relativitätstheorie.

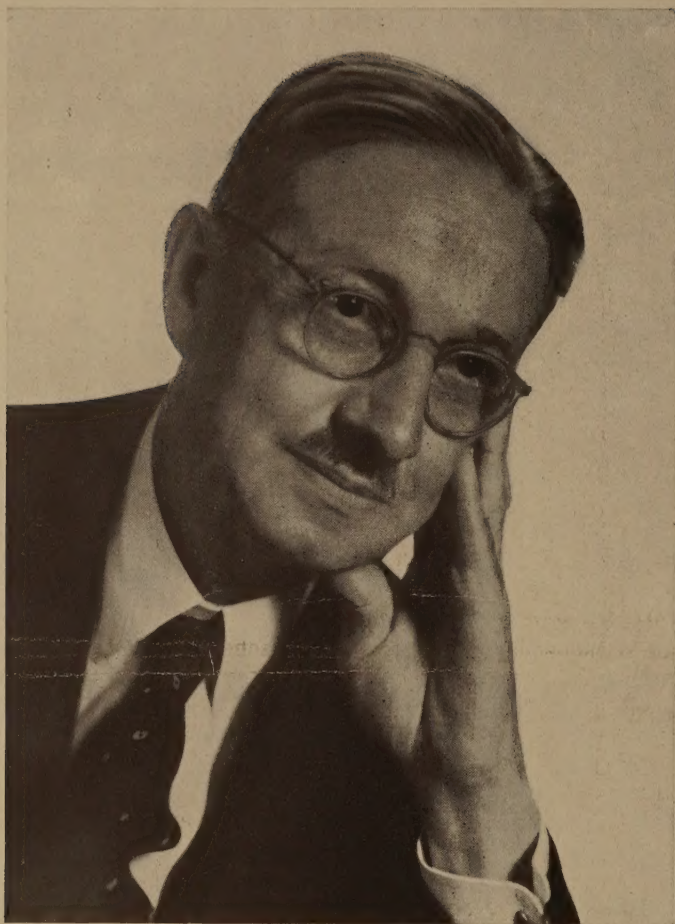
Erwähnt muß werden, daß Verf. das spezifische Gewicht — gemeint ist wohl die Wichte — nicht, wie sonst üblich, als das Gewicht bezogen auf die Raumeinheit definiert, sondern als das „Gewichtsverhältnis gleicher Volumina des betreffenden Materials zu Wasser von 4° C“. Diese unterschiedliche Definition ist erfahrungsgemäß oft Anlaß zur Bildung von Irrtümern.

H. STEFANIAK.









W. Meisner.